Série VIII. — Tome VI. N° 12. Décembre 1945.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

LA DIFFUSION DE LA LUMIÈRE ET LES FORCES INTRAMOLÉCULAIRES

Par M. Gr. LANDSBERG.

Moscou.

Sommaire. — Conférence faite devant la Société française de Physique, et où sont exposés d'importants travaux effectués au Laboratoire d'Optique de l'Institut de Physique de l'Académie des Sciences de l'U. R. S. S., depuis 1937, sur la diffusion moléculaire de la lumière. Poursuivis par le professeur Landsberg, Mme Landsberg, MM. S. Ukholine, Jacowlew et V. Malychew, ils concernent surtout les spectres de diffusion de composés hydroxylés (eau, alcool méthylique, hydroxydes métalliques, phénols et crésols) comparés dans différents états physiques (vapeur, état critique, liquide, solution dans divers solvants, solides). Les spectres obtenus permettent de déceler l'influence de la liaison hydrogène, et d'en préciser la nature.

1. **Introduction.** — C'est avec un plaisir tout particulier que je fais aujourd'hui ma conférence concernant nos recherches sur la diffusion de la lumière, ici, en France, où, il y a trente ans, M. Cabannes avait fondé, par ses brillants travaux, la première base de l'étude expérimentale du phénomène de la diffusion moléculaire de la lumière et où — à partir de cette époque — les recherches de cette nature furent poursuivies avec un succès constant par de nombreux savants.

Parmi les diverses études sur la diffusion moléculaire de la lumière, effectuées dans le laboratoire d'Optique de l'Institut de Physique de l'Académie des Sciences de l'U. R. S. S., je choisirai quelques applications du phénomène de la diffusion de combinaison de la lumière, phénomène bien connu sous le nom *d'effet Raman*. On sait que l'effet Raman, comme l'absorption infrarouge, constitue un moyen puissant pour l'étude de la dynamique moléculaire, c'est-à-dire de la grandeur et du caractère des forces unissant les atomes dans les molécules. La détermination des fréquences des oscillations propres des molécules, les mesures de la polarisation des raies et quelquefois de leurs intensités ont apporté des données innombrables pour la résolution des divers problèmes posés par la structure des molécules. Mais l'effet Raman se prête moins aisément à l'étude des actions des forces intermoléculaires, beaucoup plus faibles que celles qui s'exercent entre les atomes d'une même molécule. C'est pourquoi les actions réciproques des molécules dans les états condensés de la matière n'ont qu'une influence faible et assez mal définie sur les fréquences propres des molécules. Seul, le cas des cristaux organiques offre un exemple où les actions intermoléculaires sont bien mises en évidence par l'effet Raman, comme en témoignent les travaux de M. Gross à Léningrad et ceux de M. Rousset en France.

2. **Phénomènes observés par diminution de la densité.** — L'interaction des molécules a été beaucoup moins étudiée dans le cas des liquides. Cependant, dès les premières recherches, on savait déjà que le spectre de diffusion de l'eau liquide, ainsi que celui de la glace, sont caractérisés par une bande large et diffuse, tandis que l'eau, à l'état de vapeur, révèle une raie fine, toute semblable aux raies observées dans la plupart des substances. La fréquence (ou plutôt le nombre d'ondes par centimètre) de cette raie pour l'eau à l'état de vapeur et $\nu = 3\,650\ \text{cm}^{-1}$, alors que la bande de l'eau liquide a une largeur atteignant $600\ \text{cm}^{-1}$, le maximum principal de l'intensité de cette bande se trouvant déplacé vers les basses fréquences de $200\ \text{cm}^{-1}$ (ce qui le situe vers $3\,450\ \text{cm}^{-1}$). L'existence d'une bande large dans le spectre de diffusion de l'eau liquide

montre que de fortes perturbations déforment les oscillations propres harmoniques qui seraient celles d'une molécule isolée de vapeur d'eau. Comme il s'agit de l'oscillation du groupe oxhydrile OH, on peut supposer que la cause principale de ces perturbations est la liaison hydrogène, qui joue, comme il est bien connu, un rôle important dans les phénomènes d'association moléculaire, pour ne citer que cet exemple.

En effet, par nos premières études, nous avons déjà pu nous persuader que des phénomènes semblables ont lieu pour les alcools et les phénols, c'est-à-dire pour des molécules qui contiennent, elles aussi, le groupe hydroxyle. L'alcool méthylique, par exemple, à l'état de vapeur, présente, dans le domaine des oscillations du groupe oxhydrile, une raie fine de fréquence $\nu = 3\,670\ \mathrm{cm}^{-1}$ et, à l'état liquide, une bande large (jusqu'à $400\ \mathrm{cm}^{-1}$ de largeur) dont le maximum d'intensité se situe près de $3\,400\ \mathrm{cm}^{-1}$.

Tableau I. — *Influence sur le spectre de diffusion de l'eau et de l'alcool méthylique, de la température* (t) *et de la densité* (δ).

Raies excitatrices : $\nu_1 = 27\,388\ \mathrm{cm}^{-1}$, $\nu_2 = 27\,353\ \mathrm{cm}^{-1}$, $\nu_3 = 27\,293\ \mathrm{cm}^{-1}$.

Eau.				Alcool méthylique.			
t (°C).	δ.	$\Delta\nu$ (cm^{-1}).		t (°C).	δ.	$\Delta\nu$ (cm^{-1}).	
60	0,98	3448	Liquide. Bande	20	0,78	3402	Liquide. Bande
130	0,93	3497	» »	50	0,76	3427	» »
200	0,86	3524	» »	100	0,71	3473	» »
260	0,78	3530	» »	140	0,66	3507	» »
300	0,70	3530	» »	190	0,57	3535	» Bande
320	0,66	3530	» »			3670	» Raie
350	–	3530	» »	260	0,27	3670	État critique. Raie
380	0,33	3530	État critique. Bande	220	0,07	3670	Vapeur. Raie
360	0,133	3530	Vapeur. Bande	200	0,04	3670	» »
350	0,096	3530	» Bande	190	0,03	3670	» »
		3645	» Raie	160	0,015	3670	» »
330	0,055	3645	» Raie				
310	0,025	3645	» »				
250	0,013	3645	» »				
200	0,007	3645	» »				

La transition de l'état liquide à l'état de vapeur entraîne l'écartement des molécules les unes des autres, grâce à quoi l'action perturbatrice des molécules voisines disparaît. La voie bien naturelle qui se présente pour explorer ce phénomène consiste à étudier la transition du liquide à la vapeur par diminution graduelle de la densité, en passant par l'état critique. De telles expériences ont été effectuées par un de mes élèves, M. Ukholin [1], qui réussit à faire une étude complète de l'eau et de l'alcool méthylique. Ne nous attardant pas à la description de la méthode employée, nous noterons seulement que le liquide étudié était placé dans des tubes capillaires de quartz à parois épaisses, permettant d'obtenir des pressions jusqu'à 250 kg/cm², et d'observer, par conséquent, tous les stades de la transition de la phase liquide à la phase vapeur, l'état critique y compris. Il va sans dire, qu'au cours des expériences, quelques explosions eurent lieu. Néanmoins, M. Ukholin renouvela ses appareils et, au bout du compte, se trouva avoir étudié les phénomènes dans tous les détails. Or, ses résultats ont plus de valeur que ceux des auteurs américains [2], qui ne réussirent pas à franchir l'état critique ayant été arrêtés par une explosion.

Les difficultés considérables de l'étude dans les tubes étroits (lumière diffusée par les parois) étaient surmontées à l'aide de filtres convenables, dont l'usage était rendu facile par la grande fréquence de l'oscillation du groupe oxhydrile, grâce à quoi la bande étudiée se trouve assez éloignée des raies excitatrices. Les raies excitatrices utilisées furent les raies brillantes d'un arc à mercure, $\lambda_1 = 3\,650$ Å, $\lambda_2 = 3\,655$ Å, $\lambda_3 = 3\,663$ Å. Pour la phase liquide, les bandes provenant de ces trois raies se fondent en une seule bande très large. Mais, dans la phase vapeur, on peut voir nettement trois raies séparées provenant de chacune des trois raies excitatrices, ce qui donne une méthode bien commode pour apprécier la netteté parfaite des raies de diffusion. Le Tableau I représente les résultats les plus importants de ces études. Ce tableau montre le changement de la position et du caractère de la bande de diffusion pour l'eau (côté gauche) et pour l'alcool (côté droit)

avec les variations de la densité. On aperçoit que le changement, assez faible d'abord, se produit brusquement pour l'eau à la densité 0,1 à peu près et pour l'alcool à la densité 0,5 environ.

Par conséquent, la diminution de la densité (l'augmentation des distances entre les molécules) n'entraîne pas la transition graduelle et continue de la bande à la raie, bien qu'on observe un certain rétrécissement de la bande et son déplacement dans la direction de la raie. Il n'y a pas de transition lente, il y a un saut, un bond ! Pour une certaine densité (différente d'ailleurs pour l'eau et pour l'alcool méthylique), on peut observer la bande et la raie *simultanément*. Cette *coexistence* de la bande et de la raie montre, qu'à la densité convenable, une partie des molécules est associée en complexes, mais que des molécules isolées existent elles aussi : la bande doit son origine à l'interaction forte des molécules associées, tandis que les molécules isolées donnent naissance à la raie fine. Au fur et à mesure que la densité de la substance diminue, la proportion des molécules isolées augmente, l'intensité de la raie augmente d'une manière correspondante, tandis que l'intensité de la bande diminue. On peut caractériser ce processus par la chaleur de dissociation, d'après les règles thermodynamiques.

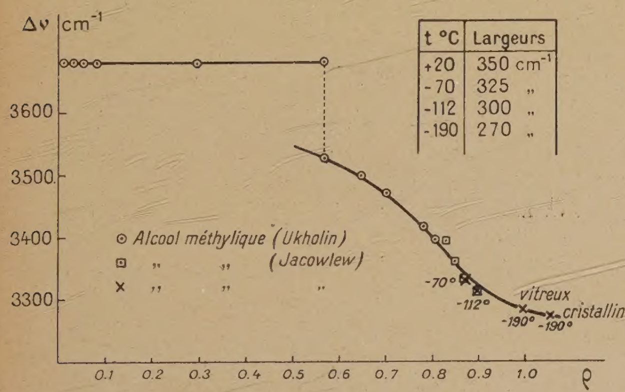


Fig. 1.

Or, nous avons constaté deux effets dus à l'interaction des groupes oxhydriles voisins : l'estompement de la raie caractéristique de l'oscillation propre du groupe OH et le déplacement du maximum de la bande par rapport à la raie. La grandeur de ce déplacement doit dépendre de la distance moyenne entre les molécules, c'est-à-dire de la densité de la substance. La grandeur de l'élargissement est définie par la variation des forces perturbatrices, due, probablement, à la fluctuation des distances mutuelles. En d'autres termes, la position du maximum dépend de la densité et la largeur de la bande est définie par la fluctuation de la densité, c'est-à-dire par la température absolue. Se laissant guider par cette idée, M. Jacowlew entreprit des expériences à basse température (air liquide) avec l'alcool dans les états vitreux et cristallin. Il aboutit à montrer, qu'à basse température, la bande devient de plus en plus étroite (la fluctuation de la densité est plus petite), tandis que la position du maximum reste pratiquement la même. La figure 1 donne la vue générale de tous ces changements, d'après les mesures d'Ukholin et de Jacowlew pour l'alcool. Le petit tableau à droite montre le changement dans la largeur de la bande avec la température. L'interprétation donnée de l'influence de la température a un caractère *purement qualitatif*. Il aurait fallu continuer ces recherches pour une température beaucoup plus basse (hélium liquide), mais la guerre interrompit ce travail et nous ne l'avons pas encore repris.

3. **Phénomènes observés en solution.** — La méthode du changement de la densité est une méthode qui donne les renseignements les plus immédiats sur l'influence de l'augmentation des distances intermoléculaires. Nous avons réussi, M. Malichew et moi [3], à démontrer qu'on peut isoler les molécules de l'alcool les unes des autres, en préparant des solutions à faible concentration dans un solvant convenable, comme le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, le benzol, l'hexane et d'autres hydrocarbures. La figure 2 donne le spectre de l'alcool méthylique pur (une bande large) et celui d'une solution (à 1 pour 100) dans le tétrachlorure de carbone (une raie fine), parfaitement semblable à celle de l'alcool à l'état de vapeur; la raie sur le cliché est triple, parce que la lumière excitatrice est toujours le triplet du mercure, que j'ai déjà mentionné plus haut. La figure 3 montre que, à concentration moyenne (5 à 10 pour 100), *la coexistence* de la bande et de la raie a lieu, exac-

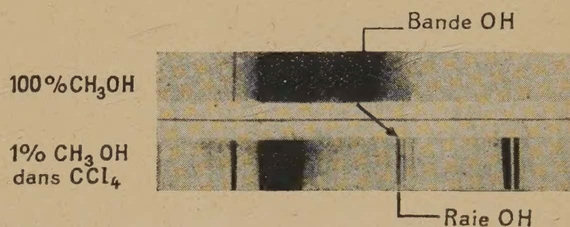


Fig. 2.

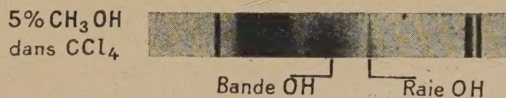


Fig. 3.

tement comme nous l'avons vue pour l'alcool sous faible densité. En d'autres termes, à la concentration moyenne, nous obtenons à la fois des molécules isolées et des molécules associées. En abaissant la concentration, nous augmentons la proportion des premières par rapport aux secondes, ce qui provoque l'augmentation relative de l'intensité de la raie. En même temps, ces expériences montrent qu'aucune action perturbatrice des molécules du solvant indiqué plus haut n'est *décelable* : ni le tétrachlorure de carbone, ni les hydrocarbures ne perturbent pratiquement les oscillations du groupe oxhydrile.

TABLEAU II.

Solution.	Moment électrique du solvant $\times 10^{8}$.	Constante di-électrique du solvant.	Maximum de la bande $\Delta\nu$ (cm^{-1}).	Largeur de la bande (cm^{-1}).	Déplacement du maximum par rapport à la raie de la vapeur CH_3OH.	Remarques.
CH_3OH vapeur	1,67	–	3672	–	0	La raie fine
» liquide	–	33	3377	~350	~300	La bande large
1 pour 100 CH_3OH in CCl_4	0	2,2	3647	~ 18	~ 25	La raie fine
10 » » in CCl_4	0	2,2	3647 3365	~ 18 ~350	~ 25 ~300	La raie fine et la bande large
10 » » in $CHCl_3$	1,15	5	3630 3420	~ 30 ~200	~ 42 ~250	» »
10 » » in C_6H_6	0	2,3	3611	~ 64	~ 60	La raie
10 » » in C_6H_5Cl	1,5	11	3630	~ 50	~ 42	»
10 » » in C_6H_5F	1,4	–	3633	~ 72	~ 39	»
10 pour 100 CH_3OH in $OC(CH_3)_2$	2,7	21,4	3532	~190	~140	La bande
10 » » in $C_4H_8O_2$	0	2,2	3516	~220	~156	»
5 » » in $(C_2H_5)_2O$	1,1	4,6	3516	~100	~156	»
5 » » in $(C_6H_5)N$	2,3	–	3406	~200	~266	»

Mais la situation change brusquement si nous choisissons un autre solvant, comme le dioxane ou l'acétone, par exemple. Dans ces cas, la bande large persiste même à la concentration la plus basse.



Fig. 4.

La figure 4 représente le spectre à la concentration 10 pour 100 ; on observe le même aspect pour les concentrations beaucoup moins grandes. Cela signifie que les molécules du solvant elles-mêmes produisent une perturbation considérable des oscillations du groupe hydroxyle. Le Tableau II révèle que les molécules d'un solvant contenant des atomes d'oxygène ou d'azote perturbent, d'une manière forte, des oscillations du groupe oxhydrile, quelle que soit la nature de ces molécules (éther, acétone, dioxane). Nous pouvons affirmer qu'une telle perturbation des oscillations propres de l'oxhydrile a lieu chaque fois qu'un oxhydrile se trouve dans le voisinage d'un autre oxhydrile, ou d'un atome d'oxygène ou d'azote. Ces perturbations sont liées aux associations moléculaires qui se produisent d'après des schémas tels que ceux de la figure 5.

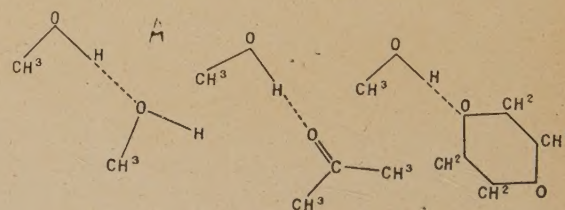


Fig. 5.

4. **Évaluation de l'énergie de la liaison hydrogène et quelques considérations théoriques.** —

Le caractère sélectif des atomes qui sont capables de produire les perturbations des oscillations moléculaires plaide, d'une manière assez convaincante, pour une représentation de la liaison hydrogène conforme aux schémas précédemment indiqués. On peut rendre cette conclusion encore plus certaine en évaluant la chaleur de dissociation et en la comparant avec la chaleur de la liaison hydrogène. D'après des considérations thermodynamiques, la chaleur de dissociation peut être déterminée par l'étude du changement de la constante de l'équilibre avec la température. L'équation de Van'tHoff :

$$\frac{d \log K}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$$

donne la solution du problème. Ici K est la constante de l'équilibre et Q la chaleur de dissociation. En mesurant le changement de l'intensité relative de la bande et de la raie avec la température, c'est-à-dire le changement de la constante K, nous pouvons évaluer la chaleur de dissociation Q. La figure 6 vous montre que l'intensité relative de la raie par rapport à la bande croît considérablement quand la température augmente de 6° C jusqu'à 65° C.

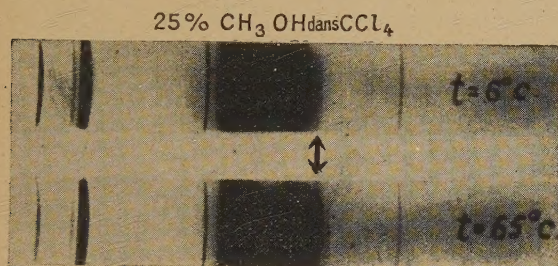


Fig. 6.

L'évaluation quantitative de la chaleur Q à l'aide de tels clichés ne peut être faite qu'assez grossièrement : d'un côté, les mesures photométriques ne sont pas très précises à cause du fond des clichés; d'autre part, le calcul théorique de ce cas compliqué d'équilibre n'est pas tout à fait sûr. Néanmoins, en partant de ces mesures, on peut évaluer la chaleur de la liaison de 5 à 10 kcal/mol, tandis que la chaleur de la liaison hydrogène (mesurée d'après la dissociation de l'acide acétique, par exemple) est estimée à 8 kcal/mol. Nous voyons que cette évaluation oblige, elle aussi, à reconnaître que l'action intermoléculaire mise en évidence dans ces expériences porte la marque de la liaison hydrogène.

Faute de place je ne m'arrête pas sur la conception de la liaison hydrogène admise dans la chimie-physique contemporaine. Je voudrais seulement rappeler que la liaison hydrogène résulte de l'insertion d'un proton (H^+) entre deux oxygènes (ou entre un oxygène et un azote). La polarisation des nuages électroniques des oxygènes accroît leur attraction mutuelle. On ne peut cependant pas considérer la liaison hydrogène comme une interaction purement électrostatique. Il faut croire qu'une partie de cette action provient de la formation de structures telles que O—H...O et O...H—O. L'effet de la résonance entre ces structures apporte une énergie complémentaire à la liaison. Une condition nécessaire, à défaut de laquelle la formation de la liaison

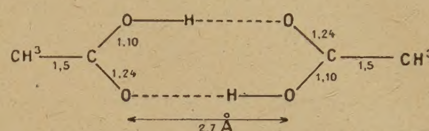


Fig. 7.

hydrogène n'est pas possible, est une proximité suffisante des deux oxygènes entre lesquels se place un proton. La distance entre les oxygènes ne doit pas surpasser 2,7-3 Å, comme le montre la diffraction des électrons et des rayons X dans quelques cristaux et surtout dans les dimères de l'acide acétique, exemple classique de la liaison hydrogène (*fig.* 7).

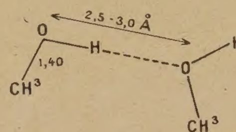


Fig. 8.

Pour le cas de l'alcool méthylique à l'état liquide, formé d'après le schéma (*fig.* 8), la distance moyenne entre les oxygènes est à peu près égale à 2,5-3 Å environ. Ainsi, la liaison hydrogène paraît possible. Pour les solutions à concentration 5-10 pour 100, la distance moyenne entre les molécules est de deux à trois fois plus grande; cela donnerait, pour la distance entre deux oxygènes, de 5 à 9 Å et rendrait impossible la liaison hydrogène, qui, néanmoins, se manifeste assez nettement comme nous l'avons vu à partir de nos mesures spectroscopiques. Mais il est clair qu'il est sans signification d'introduire la *distance moyenne* dans ce cas. Car le phénomène d'association que nous étudions se manifeste justement par la formation d'associations d'une densité supérieure à celle qui correspondrait aux distances moyennes. Au fur et à mesure que la concentration diminue, la probabilité de l'existence de complexes semblables décroît (phénomène de la dissociation). L'application de conceptions analogues au cas de la dilatation thermique nous conduit à quelques conclusions intéressantes, qui peuvent être étudiées expérimentalement.

5. **Étude des hydroxydes métalliques.** — Tout ce que je viens de dire montre que l'action de la liaison hydrogène se manifeste très nettement, dans les spectres de diffusion des substances contenant des groupes oxhydriles, chaque fois que les molécules susceptibles d'interaction ne sont pas trop séparées les unes des autres. L'eau, les alcools ainsi que les phénols, à l'état de vapeur de forte densité, dans les solutions concentrées, à l'état liquide ou solide — cristallisé ou vitreux — montrent toujours un déplacement et un élargissement considérable de la bande, correspondant à l'oscillation propre de l'oxhydrile.

Ce déplacement et cet élargissement sont des manifestations évidentes de la liaison hydrogène, qui représente une des formes des forces intermoléculaires.

Il est fort intéressant d'étudier, de ce point de vue, les propriétés de l'eau de cristallisation. Le matériel expérimental actuel est encore loin d'être complet. Les données assez nombreuses, obtenues par MM. Canal et Peyrot [4], ne permettent pas de tirer des conclusions définitives quoiqu'on puisse en dégager l'indication que des cristaux avec peu de molécules d'eau donnent des bandes moins estompées. Mais l'on ne peut pas encore préciser le rôle du nombre des molécules d'eau, non plus que le rôle des atomes constituants des cristaux, dans la formation de la liaison hydrogène, comme cela fut fait pour le cas des solutions. Il semble que les substances étudiées n'aient pas encore été suffisamment variées. La cause en réside, évidemment, dans les difficultés que l'on rencontre à travailler sur des cristaux excessivement petits, comme il arrive ordinairement. C'est pourquoi la méthode nouvelle, très ingénieuse, mise au point par MM. Cabannes, Lennuier et Mlle Harrand pour l'étude des poudres très fines présente un intérêt particulier.

De notre côté également, Mme Landsberg et moi, nous avons élaboré une méthode de poudres destinée à l'étude des oscillations du groupe oxhydrile, c'est-à-dire pour un domaine situé assez loin de la raie excitatrice. Cette circonstance rend plus facile l'usage des filtres complémentaires. Comme le domaine spectral étudié est éloigné de la raie excitatrice de plus de 500 Å, on peut se contenter d'un seul filtre sur le faisceau primaire, filtre laissant bien passer la raie excitatrice et arrêtant complètement le fond continu de la lampe à une distance de quelques centaines d'angstroms. La difficulté la plus importante à laquelle il faut faire face, quand on travaille avec des poudres fines, c'est leur opacité, à cause de laquelle la lumière ne peut ni pénétrer dans les couches profondes d'une poudre ni en provenir. C'est pour cela qu'on est forcé de n'utiliser que des couches très minces. Le procédé le plus efficace pour l'utilisation complète de la profondeur jusqu'à laquelle la lumière peut pénétrer est la méthode de réflexion, par laquelle on observe la lumière diffusée du côté des rayons primaires, mais sous un angle différent de l'angle de la réflexion régulière. On obtient un dispositif telle que celui qui est représenté sur la figure 9.

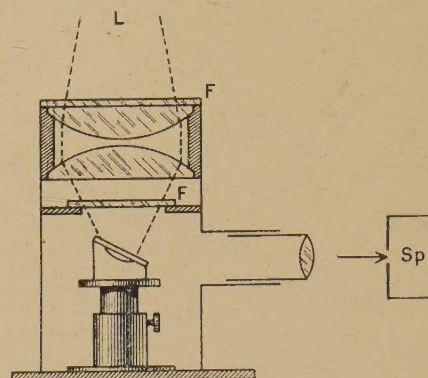


Fig. 9.

Par cette méthode, toute l'épaisseur dans laquelle la lumière pénètre se trouve utilisée d'une manière automatique. Elle nous a donné des résultats très encourageants pour l'exploration des oscillations du groupe oxhydrile. Nous avons pu l'employer pour les matériaux complètement opaques, tels que les hydroxydes métalliques, $Me(OH)_n$, et nous avons commencé par ces corps. La figure 10 nous donne la reproduction du spectre d'oscillation du groupe oxhydrile dans la soude caustique (Na OH). Le triplet excitateur est toujours le même : les raies 3 650, 3 655, 3 663 Å. On voit bien dans le spectre de diffusion les trois satellites (marqués par une flèche) correspondant aux trois raies excitatrices, ce qui prouve que le spectre de diffusion est constitué par une *raie fine* et non par une bande. Ce fait semble être assez inattendu, car, comme nous l'avons dit plusieurs fois déjà, la glace et les alcools cristallisés donnent toujours des bandes fort estompées. Les mesures effectuées sur le cliché montrèrent que la fréquence de la raie oxhydrile dans la soude caustique correspond à $\nu = 3\,630\ \text{cm}^{-1}$, c'est-à-dire diffère très peu de la fréquence de l'eau à l'état de

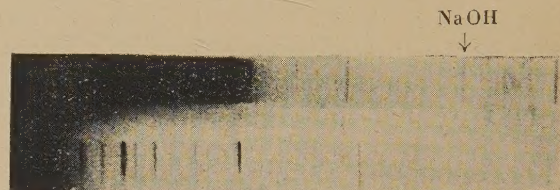


Fig. 10.

vapeur : $\nu = 3\,645$ cm^{-1}. Le Tableau III montre que nous avons obtenu les mêmes valeurs $\nu = 3\,630$ cm^{-1} pour LiOH et $Ca(OH)_2$ c'est-à-dire pour tous les hydroxydes métalliques étudiés jusqu'à présent, qui ne contiennent pas d'eau de cristallisation. Dans tous les cas où nous avons eu des hydroxydes métalliques contenant de l'eau de cristallisation, nous avons constaté que la fréquence était fort déplacée et lorsque le nombre de molécules d'eau est grand comme dans $Ba(OH)_2$, $7H_2O$, par exemple, la raie se transformait en bande. En comparant les spectres de LiOH et de LiOH, H_2O, nous constatons que, dans le second cas, il n'y a pas trace de la raie primitive de LiOH, $\nu = 3\,630$; l'eau de cristallisation entre, évidemment, dans le réseau cristallin et nous obtenons un système modifié, avec une autre fréquence d'oscillation $\nu = 3\,570$ cm^{-1}.

Tableau III.

Solution.		$\Delta\nu$ (cm^{-1}).	
CH_3OH vapeur	....	3670	Raie fine
HOH »	....	3645	»
NaOH	solide......	3630	»
LiOH	»	3630	»
$Ca(OH)_2$	»	3630	»
KOH (?)	»	3530	Raie large
$LiOH.H_2O$	»	3570	»
$Ba(OH)_2.7H_2O$	»	3300	Bande

En ce qui concerne la potasse caustique KOH, nous avons obtenu un résultat douteux, $\nu = 3\,530$ cm^{-1} et la raie correspondante est beaucoup moins nette et tend à devenir une bande. Nous devons soupçonner que nos échantillons de potasse caustique n'étaient pas complètement anhydres et cette étude doit être reprise.

Vous voyez que quelques lois commencent à se manifester, quoique tout le problème soit encore loin d'être résolu. Notre attention a été attirée par le fait que, dans le cas de la soude caustique, de très beaux spectres ont pu être obtenus avec un temps d'exposition beaucoup plus court (pour les plaques sensibles, moins d'une demi-heure) que pour les autres hydroxydes. Nous ne pouvons pas encore donner une explication satisfaisante de ce fait. Une des causes possibles et même probables est la formation d'une couche mince de carbonates à la surface des hydroxydes autres que la soude caustique. En étudiant notre préparation sous la forme d'un coin à pente très douce, nous avons pu tirer la conclusion que l'épaisseur de la couche qui travaille, ne dépasse pas 1/100e ou 2/100e de millimètre (0,01-0,02 mm), ce qui signifie qu'une couche superficielle très mince d'une substance étrangère peut changer très sensiblement les conditions d'expérimentation.

La question fondamentale qui se pose, est de savoir pourquoi les cristaux du type $Me(OH)_n$ donnent un spectre de diffusion avec une raie fine, ne manifestant pas l'influence de la liaison hydrogène entre ces oxhydriles, comme cela a toujours lieu pour la glace ou les alcools cristallisés. Une des différences entre ces deux espèces de corps est le caractère ionique bien prononcé de l'oxhydrile dans le cas des hydroxydes métalliques.

Cette différence dans la structure de l'oxhydrile peut-elle provoquer la différence dans la structure des spectres ? Pour éclaircir cette question, nous avons étudié les spectres de diffusion de solutions très concentrées, des hydroxydes de sodium, potassium, rubidium et barium caustiques. On constate que, dans ces spectres, en dehors de la bande très forte, appartenant à l'eau, apparaît une raie fine correspondant à $\nu = 3\,630$ cm^{-1}, c'est-à-dire une raie *de même fréquence* que celle de la soude cristallisée. Il est bien naturel d'attribuer cette raie à l'ion OH et de l'identifier avec celle de l'oxhydrile de la soude caustique, qui a la même fréquence.

6. **Études de la liaison hydrogène intramoléculaire.** — Les recherches dont je viens d'exposer les principaux résultats montrent que l'oscillation du groupe oxhydrile peut subir une perturbation considérable de la part des molécules voisines

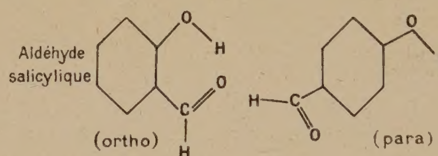


Fig. 11.

si leur distance moyenne est assez réduite. On pourrait s'attendre à ce qu'une pareille action perturbatrice soit exercée par des atomes voisins, appartenant à la même molécule, si la disposition géométrique de ces atomes et du groupe oxhydrile est favorable. Il est évident que les molécules telles que des phénols substitués présentent un intérêt particulier de ce point de vue. En effet, l'étude des spectres d'absorption infrarouges montrait une différence caractéristique dans les spectres de l'ortho-oxybenzaldéhyde (l'aldéhyde salicylique) et du para (ou méta) oxybenzaldéhyde, en correspondance avec leur structure (*fig.* 11).

Dans les spectres d'absorption de la forme ortho, la fréquence caractéristique du groupe oxhydrile était *absente*, tandis que cette fréquence était bien prononcée pour les formes para ou méta. Cette différence fut signalée, pour la première fois, par les

auteurs américains [5]. D'après ces auteurs, l'interaction entre OH et O, assez rapprochés, forme un anneau secondaire ou intérieur (chélation), ce qui fait disparaître l'oscillation propre du groupe OH pour la forme ortho. Cet indice, purement négatif — l'absence d'une fréquence d'oxhydrile — fut adopté comme un indice caractéristique pour la formation de l'anneau intérieur, bien que le sens théorique de cette disparition restât fort douteux. Néanmoins, cet indice fut utilisé dans plusieurs travaux [6] comme une preuve définitive que les composés tels que l'ortho-chloro-phénol ou l'ortho-bromo-phénol *ne forment pas* d'anneaux intérieurs, car la fréquence caractéristique de l'oscillation de l'oxhydrile se manifeste dans ces composés.

De telles conclusions basées sur un indice négatif nous parurent peu convaincantes et M. Batouieff et moi [7] entreprîmes une étude des spectres de diffusion des molécules correspondantes.

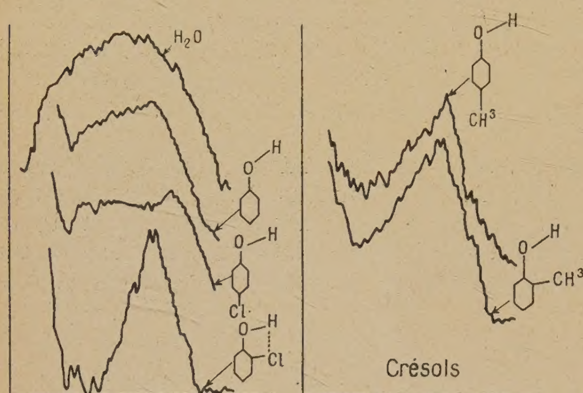


Fig. 12.

Nous avons montré que la bande caractéristique de l'oxhydrile se conserve dans le spectre de diffusion du parachlorophénol où elle est tout à fait analogue à la bande du phénol, de l'eau ou de l'alcool, mais l'orthochlorophénol donne une bande beaucoup plus étroite et sensiblement déplacée (*fig.* 12).

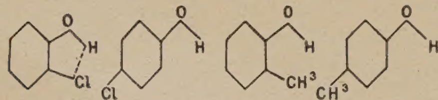


Fig. 13.

Des expériences de contrôle montrèrent que les spectres des para et ortho-crésols sont parfaitement identiques entre eux (*fig.* 12) et que, par conséquent, la singularité du spectre de l'orthochlorophénol est bien due à l'action du *chlore* en position ortho et n'est pas liée à la forme ortho elle-même.

Le diagramme suivant (*fig.* 13) explique tous les faits observés. Il montre que, dans l'orthochlorophénol où le chlore et l'hydrogène sont assez rapprochés, il se forme, par leur interaction, un anneau intérieur, ce qui *protège* l'oxhydrile de l'action perturbatrice des molécules voisines. Cette modification protectrice n'est pas possible pour le para ou le méta chlorophénol, car, dans ces cas, le chlore est trop éloigné du groupe oxhydrile; quant aux crésols, l'interaction entre OH et CH_3 est, en tout cas, trop faible pour pouvoir protéger l'oxhydrile de l'action des molécules voisines. Voilà pourquoi, dans tous les cas, sauf celui de l'orthochlorophénol, nous avons toujours la bande large et fort déplacée de l'oxhydrile, due à la liaison hydrogène entre les molécules voisines. Les expériences sur les solutions de ces substances dans le tétrachlorure de carbone, dont je n'expose pas les résultats (faute de place), confirment ces conclusions. La considération des formes géométriques des molécules explique aussi, d'une manière satisfaisante, la différence entre l'ortho et le para (ou méta) chlorophénols. En effet, la distance hydrogène-chlore :

Pour la forme ortho, est égale à 2,2 Å (*fig.* 14).
» » méta, » 4,5 Å.
» » para, » 5,3 Å.

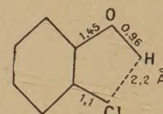


Fig. 14.

L'action fortement protectrice du chlore peut être expliquée par interaction électrostatique entre le chlore et l'oxhydrile. Mais les recherches sur les solutions, exposées dans la deuxième partie de ma conférence, montrèrent que l'action intermoléculaire de l'oxygène (solvant : acétone, par exemple) est beaucoup *plus forte* que celle du chlore (solvant : tétrachlorure de carbone). C'est pour cela que nous avons supposé que, dans le cas de l'interaction *intramoléculaire*, comme celui de l'orthochlorophénol, nous obtiendrions des résultats *encore* plus prononcés, si nous remplacions le chlore par un groupe contenant l'oxygène, en choisissant le gaïacol par exemple

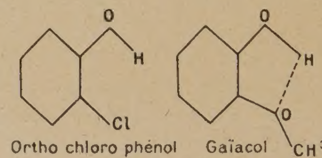


Fig. 15.

au lieu de l'orthochlorophénol d'après le schéma (*fig.* 15).

Mais cette hypothèse ne fut pas confirmée par l'expérience. Dans le cas du gaïacol, l'interaction intramoléculaire est très nette, mais nous ne pouvons pas affirmer qu'elle est plus prononcée que dans le cas

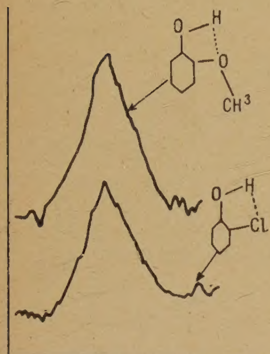


Fig. 16.

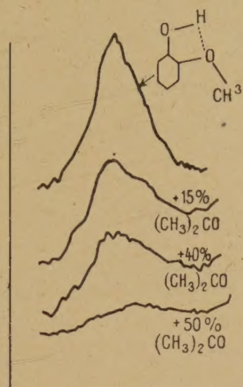


Fig. 17.

de l'orthochlorophénol. Les spectres des deux substances montrent, pour la bande de l'oxhydrile, une structure à peu près identique comme position et comme largeur (*fig.* 16). Des expériences avec les solutions du gaïacol dans l'acétone de concentrations différentes montrèrent, elles aussi, que l'oxygène des molécules voisines produit une action plus forte que l'oxygène interne du gaïacol (*fig.* 17). Dans les solutions, la liaison interne se rompt et cède la place à une liaison avec les molécules voisines d'après le schéma (*fig.* 18).

Je ne puis pas, actuellement donner une interprétation complète de toutes ces complications et je crois que les recherches expérimentales dans ce domaine doivent être poursuivies.

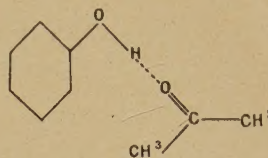


Fig. 18.

Conclusions. — Ce court exposé d'un groupe de nos travaux vous aura montré, je l'espère, que la méthode de la diffusion de la lumière peut apporter une contribution intéressante au problème de l'action intermoléculaire. La plupart des études dont je viens de vous faire part constituent un travail qui est loin d'être terminé, j'en suis persuadé. Je me suis permis, néanmoins, de l'exposer devant vous, car je pense que traiter de questions encore controversées peut quelquefois être plus fécond qu'une conférence sur des sujets complètement éclaircis. Je vous demande de ne pas considérer mon exposé comme une conférence spectaculaire, mais plutôt comme une communication adressée aux collègues et aux amis séparés de nous, savants soviétiques, par de vastes distances, mais tout proches par les sympathies et par l'intérêt porté en commun aux recherches scientifiques.

Manuscrit reçu le 20 décembre 1945.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] S. Ukholine, *C. R. Acad. Sc. de l'U. R. S. S.*, 1937, **16**, p. 395. — G. Landsberg et S. Ukholine, *C. R. Acad. Sc. de l'U. R. S. S.*, 1937, **16**, p. 391.

[2] P. C. Cross, J. Burnham et Ph. A. Leighton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, p. 1137.

[3] G. Landsberg, *Bull. Acad. Sc. ser. phys.*, 1938, **3**, p. 373 (russe). — G. Landsberg et V. Malychew, *C. R. Acad. Sc. de l'U. R. S. S.*, 1938, **18**, n° 8. — V. Malychew, *C. R. Acad. Sc. de l'U. R. S. S.*, 1938, **29**, n°ˢ 7-8. *Ibid.*, 1939, **24**, n° 7.

[4] Canal et Peyrot, *C. R.*

[5] Hilbert, Wulf, Hendricks, Liddel, *Nature*, 1935, **135**, p. 147; *J. Am. Soc.*, 1936, **58**, p. 548.

[6] Errera et Mollet, *J. Phys. et Rad.*, 1935, **6**, p. 281. — M. Freymann et R. Freymann, *J. Phys. et Rad.*, 1936, **7**, p. 506.

ÉTUDE DES RÈGLES DE SÉLECTION DANS L'EFFET RAMAN POUR LES VIBRATIONS DÉGÉNÉRÉES

Par Lucienne COUTURE et Jean-Paul MATHIEU.
Laboratoire des Recherches Physiques, Sorbonne.

Sommaire. — Pour étudier les vibrations dégénérées actives dans l'effet Raman, il convient de considérer des tenseurs de polarisabilité dérivés en nombre égal à celui des coordonnées normales dégénérées entre elles. En faisant subir à chacun de ces tenseurs pris séparément les transformations imposées par la symétrie, on parvient à des relations entre leurs composantes. On applique la méthode à la recherche des règles de sélection dans les groupes cycliques et dans le groupe du tétraèdre et l'on indique son emploi dans le cas des cristaux.

1. **Introduction.** — Rappelons que, dans la théorie classique de la diffusion de la lumière, la relation entre le moment électrique diffusant M et le champ E de l'onde incidente s'exprime par la formule

$$\vec{M} = [T]\vec{E}, \qquad (1)$$

où $[T]$ désigne le tenseur de polarisabilité de la molécule [1]. Pour rendre compte de l'effet Raman, en outre de l'effet Rayleigh, on pose que la polarisabilité varie au rythme des vibrations nucléaires. En première approximation, on écrit

$$[T] = [T]_0 + \sum_i \left(\frac{\partial [T]}{\partial q_i}\right)_0 q_i, \qquad (2)$$

l'indice zéro se rapportant à la configuration d'équilibre de la molécule et q_i désignant l'une des coordonnées normales qui décrivent les oscillations fondamentales des noyaux et sont au nombre de $3N-6$, N étant le nombre des atomes qui composent la molécule. On a

$$q_i = Q_i \cos 2\pi n_i t, \qquad (3)$$

n_i désignant la fréquence de la vibration correspondant à la coordonnée normale q_i. C'est le tenseur de polarisabilité dérivé $\left(\frac{\partial [T]}{\partial q_i}\right)_0$ qui détermine les propriétés de la raie de Raman due à l'oscillation fondamentale de fréquence n_i. Ce tenseur symétrique a pour expression, dans le système d'axes $Oxyz$

$$\left(\frac{\partial [T]}{\partial q}\right)_0 = \begin{vmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{yz} & \varepsilon_{zz} \end{vmatrix} \qquad (4)$$

en négligeant l'indice i pour la commodité de l'écriture.

Dans le cas où la molécule admet des éléments de symétrie, certaines conditions de symétrie peuvent annuler certains des coefficients ε; il en résulte que l'intensité et le facteur de dépolarisation des raies de Raman obéissent à des relations qui constituent les règles de sélection. On les obtient par la méthode générale que voici.

Considérons la molécule qui vibre suivant un seul mode normal de fréquence simple, auquel correspond une seule coordonnée normale q. La relation (2) s'écrit

$$[T] = [T]_0 + \left(\frac{\partial [T]}{\partial q}\right)_0 q. \qquad (5)$$

Une opération de symétrie qui remplace les uns par les autres les noyaux homologues de la molécule, est équivalente à un changement de phase de la coordonnée normale qui définit le mouvement considéré [1]. Ce changement de phase entraîne en particulier, d'après la formule (5), une transformation du tenseur $[T]$ qui doit être équivalente à la transformation subie par ce tenseur dans l'opération de symétrie. En exprimant cette équivalence, on obtient dans certains cas des conditions auxquelles doivent satisfaire les composantes du tenseur (4).

Lorsqu'il y a dégénérescence, c'est-à-dire lorsqu'à une seule fréquence propre correspondent deux ou plusieurs coordonnées normales, la méthode précédente se généralise, en affectant un tenseur de polarisabilité dérivé à chacune de ces coordonnées.

2. **La molécule possède un axe d'ordre supérieur à 2.** — Nous désignerons par $OXYZ$ un trièdre d'axes fixe dans l'espace et par $Oxyz$ un trièdre lié à la molécule (Oz, direction de l'axe principal), qui coïncide initialement avec le trièdre $OXYZ$.

Il existe des oscillations fondamentales doublement dégénérées. Soient q' et q'' deux coordonnées normales de même fréquence

$$q' = Q' \cos 2\pi nt, \qquad q'' = Q'' \cos(2\pi nt - \varphi). \qquad (6)$$

L'expression du tenseur de polarisabilité est alors

$$[T] = [T]_0 + \left(\frac{\partial [T]}{\partial q'}\right)_0 q' + \left(\frac{\partial [T]}{\partial q''}\right)_0 q''; \tag{7}$$

avec

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial [T]}{\partial q'}\right)_0 &= \begin{vmatrix} \varepsilon'_{xx} & \varepsilon'_{xy} & \varepsilon'_{zx} \\ \varepsilon'_{xy} & \varepsilon'_{yy} & \varepsilon'_{yz} \\ \varepsilon'_{zx} & \varepsilon'_{yz} & \varepsilon'_{zz} \end{vmatrix}, \\ \left(\frac{\partial [T]}{\partial q''}\right)_0 &= \begin{vmatrix} \varepsilon''_{xx} & \varepsilon''_{xy} & \varepsilon''_{zx} \\ \varepsilon''_{xy} & \varepsilon''_{yy} & \varepsilon''_{yz} \\ \varepsilon''_{zx} & \varepsilon''_{yz} & \varepsilon''_{zz} \end{vmatrix}. \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Si p désigne l'ordre de l'axe, une rotation d'un angle $\theta = \frac{2\pi}{p}$ autour de cet axe est une opération de symétrie. Cette opération équivaut à une transformation des coordonnées normales de la forme

$$\left.\begin{aligned} q' &\to \quad q' \cos\beta + q'' \sin\beta, \\ q'' &\to - q' \sin\beta + q'' \cos\beta, \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

avec $\beta = \frac{2K\pi}{p}$ (K entier). Les composantes d'un tenseur se transforment, d'autre part, suivant la formule générale

$$\varepsilon_{XY} = \sum_x \sum_y \varepsilon_{xy} \cos(x, X) \cos(y, Y). \tag{10}$$

Dans le cas particulier de la rotation considérée, on trouve

$$\left.\begin{aligned} &\varepsilon_{ZZ} = \varepsilon_{zz}, \qquad \varepsilon_{XX} + \varepsilon_{YY} = \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}, \\ &\varepsilon_{XX} - \varepsilon_{YY} = (\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}) \cos 2\theta + 2\varepsilon_{xy} \sin 2\theta, \\ &\varepsilon_{XY} = \frac{1}{2}[2\varepsilon_{xy} \cos 2\theta - (\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}) \sin 2\theta], \\ &\varepsilon_{YZ} = \pm \varepsilon_{yz} \cos\theta \mp \varepsilon_{zx} \sin\theta, \\ &\varepsilon_{ZX} = \pm \varepsilon_{zx} \cos\theta \pm \varepsilon_{yz} \sin\theta. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Dans les deux dernières égalités (11), on doit prendre le signe supérieur ou le signe inférieur, selon que l'axe de symétrie est de première ou de seconde espèce. Appliquons la méthode générale rappelée dans le paragraphe 1 au tenseur (7), en séparant les divers composantes. Il vient

$$\left.\begin{aligned}
(a)\quad & \varepsilon'_{zz} q' + \varepsilon''_{zz} q'' \\
&= \varepsilon'_{zz}(q' \cos\beta + q'' \sin\beta) \\
&\quad + \varepsilon''_{zz}(q'' \cos\beta - q' \sin\beta), \\
(b)\quad & (\varepsilon'_{xx} q' + \varepsilon''_{xx} q'') + (\varepsilon'_{yy} q' + \varepsilon''_{yy} q'') \\
&= (\varepsilon'_{xx} + \varepsilon'_{yy})(q' \cos\beta + q'' \sin\beta) \\
&\quad + (\varepsilon''_{xx} + \varepsilon''_{yy})(q'' \cos\beta - q' \sin\beta), \\
(c)\quad & [(\varepsilon'_{xx} q' + \varepsilon''_{xx} q'') - (\varepsilon'_{yy} q' + \varepsilon''_{yy} q'')] \cos 2\theta \\
&\qquad + 2(\varepsilon'_{xy} q' + \varepsilon''_{xy} q'') \sin 2\theta \\
&= (\varepsilon'_{xx} - \varepsilon'_{yy})(q' \cos\beta + q'' \sin\beta) \\
&\quad + (\varepsilon''_{xx} - \varepsilon''_{yy})(q'' \cos\beta - q' \sin\beta), \\
(d)\quad & 2(\varepsilon'_{xy} q' + \varepsilon''_{xy} q'') \cos 2\theta \\
&\quad - [(\varepsilon'_{xx} q' + \varepsilon''_{xx} q'') \\
&\qquad - (\varepsilon'_{yy} q' + \varepsilon''_{yy} q'')] \sin 2\theta \\
&= 2\varepsilon'_{xy}(q' \cos\beta + q'' \sin\beta) \\
&\quad + 2\varepsilon''_{xy}(q'' \cos\beta - q' \sin\beta),
\end{aligned}\right\} \tag{12}$$

$$\left.\begin{aligned}
(e)\quad & \pm(\varepsilon'_{yz} q' + \varepsilon''_{yz} q'') \cos\theta \\
&\mp (\varepsilon'_{zx} q' + \varepsilon''_{zx} q'') \sin\theta \\
&= \varepsilon'_{yz}(q' \cos\beta + q'' \sin\beta) \\
&\quad + \varepsilon''_{yz}(q'' \cos\beta - q' \sin\beta), \\
(f)\quad & \pm(\varepsilon'_{zx} q' + \varepsilon''_{zx} q'') \cos\theta \\
&\pm (\varepsilon'_{yz} q' + \varepsilon''_{yz} q'') \sin\theta \\
&= \varepsilon'_{zx}(q' \cos\beta + q'' \sin\beta) \\
&\quad + \varepsilon''_{zx}(q'' \cos\beta - q' \sin\beta).
\end{aligned}\right\} \tag{12 suite}$$

Les coordonnées normales q' et q'' variant indépendamment l'une de l'autre, chacune des équations (12 *a* et *b*) fournit un système de deux équations simultanées; les équations (12 *c* et *d*) d'une part, (12 *e* et *f*) de l'autre, donnent un système de quatre équations simultanées. On exprime la condition de compatibilité de chacun de ces systèmes. Si elle est vérifiée, les coefficients ε qu'ils contiennent ne sont pas nuls et présentent entre eux certaines relations. Sinon, les coefficients ε s'annulent. On trouve ainsi, dans le cas d'un axe de première espèce, les résultats suivants :

1° Pour les vibrations dégénérées C ($K = 1$ ou $K = p - 1$, $\beta = \theta$).

Pour $p \geqq 3$: $\varepsilon'_{zz} = \varepsilon'_{xx} + \varepsilon'_{yy} = \varepsilon''_{zz} = \varepsilon''_{xx} + \varepsilon''_{yy} = 0.$
» $p = 3$: $2\varepsilon'_{xy} = \varepsilon''_{xx} - \varepsilon''_{yy}, \quad -2\varepsilon''_{xy} = \varepsilon'_{xx} - \varepsilon'_{yy}.$
» $p > 3$: $\varepsilon'_{xy} = \varepsilon''_{xy} = \varepsilon'_{xx} - \varepsilon'_{yy} = \varepsilon''_{xx} - \varepsilon''_{yy} = 0.$
» $p \geqq 3$: $\varepsilon'_{zx} = \varepsilon''_{yz}, \quad -\varepsilon'_{yz} = \varepsilon''_{zx}.$

2° Pour les vibrations dégénérées D ($K = 2$ ou $K = p - 2$, $\beta = 2\theta$).

Pour $p \geqq 3$: $\varepsilon'_{zz} = \varepsilon'_{xx} + \varepsilon'_{yy} = \varepsilon''_{zz} = \varepsilon''_{xx} + \varepsilon''_{yy} = 0.$
» $p \geqq 3$: $2\varepsilon'_{xy} = -(\varepsilon''_{xx} - \varepsilon''_{yy}), \quad 2\varepsilon''_{xy} = (\varepsilon'_{xx} - \varepsilon'_{yy})$ [1].
» $p = 3$: $\varepsilon'_{zx} = \varepsilon''_{yz}, \quad -\varepsilon'_{yz} = \varepsilon''_{zx}$ [2].
» $p > 3$: $\varepsilon'_{zx} = \varepsilon'_{yz} = \varepsilon''_{zx} = \varepsilon''_{yz} = 0.$

Si l'axe principal est de seconde espèce, on retrouve tous les résultats relatifs à un axe de première espèce, en ce qui concerne les coefficients ε_{xx}, ε_{yy}, ε_{zz} et ε_{xy}. Pour les autres coefficients, il faut distinguer les vibrations C des vibrations D.

1° Pour les vibrations C :

Pour $p = 4$, $\varepsilon'_{zx} = -\varepsilon''_{yz}, \quad \varepsilon'_{yz} = \varepsilon''_{zx}.$
» $p \neq 4$, $\varepsilon'_{zx} = \varepsilon'_{yz} = \varepsilon''_{zx} = \varepsilon''_{yz} = 0.$

2° Pour les vibrations D :

Pour $p = 6$, $\varepsilon'_{zx} = \varepsilon''_{yz}, \quad -\varepsilon'_{yz} = \varepsilon''_{zx}.$
» $p \neq 6$, $\varepsilon'_{zx} = \varepsilon'_{yz} = \varepsilon''_{zx} = \varepsilon''_{yz} = 0.$

Ces relations simplifient l'écriture des tenseurs. Par exemple, dans le cas d'un axe ternaire, en posant

$$\varepsilon'_{xx} = \varepsilon_1, \qquad \varepsilon'_{xy} = \varepsilon_2, \qquad \varepsilon'_{zx} = \varepsilon_3, \qquad \varepsilon'_{yz} = \varepsilon_4,$$

(1) Ces relations n'existent pas pour $p = 4$; mais alors, il n'y a pas de vibrations dégénérées D, puisque $K = 2$ correspond à une vibration antisymétrique.

(2) On retrouve dans ce dernier cas l'équivalence entre les vibrations dégénérées C et D pour un axe ternaire.

on a

$$\left(\frac{\partial[T]}{\partial q'}\right)_0 = \begin{vmatrix} \varepsilon_1 & \varepsilon_2 & \varepsilon_3 \\ \varepsilon_2 & -\varepsilon_1 & \varepsilon_4 \\ \varepsilon_3 & \varepsilon_4 & 0 \end{vmatrix}, \qquad \left(\frac{\partial[T]}{\partial q''}\right)_0 = \begin{vmatrix} \varepsilon_2 & -\varepsilon_1 & -\varepsilon_4 \\ -\varepsilon_1 & -\varepsilon_2 & \varepsilon_3 \\ -\varepsilon_4 & \varepsilon_3 & 0 \end{vmatrix}. \qquad (13)$$

Pour calculer l'intensité et le facteur de dépolarisation des raies de Raman, il faut calculer les valeurs moyennes des carrés des composantes M_x, M_y, M_z du moment électrique diffusant. On combine les relations (1) et (7), ce qui donne

$$\overline{M_x^2} = \overline{(\varepsilon'_{xx} q' + \varepsilon''_{xx} q'')^2}\, \overline{E_x^2} + \overline{(\varepsilon'_{xy} q' + \varepsilon''_{xy} q'')^2}\, \overline{E_y^2} + \overline{(\varepsilon'_{zx} q' + \varepsilon''_{zx} q'')^2}\, \overline{E_z^2}$$

et des relations semblables pour M_y et M_z. En tenant compte des valeurs (6), on trouve, au cours d'une oscillation ayant des conditions initiales déterminées,

$$\overline{M_x^2} = \frac{1}{4}[(\varepsilon'^2_{xx} Q'^2 + \varepsilon''^2_{xx} Q''^2) E_x^{0\,2} + (\varepsilon'^2_{xy} Q'^2 + \varepsilon''^2_{xy} Q''^2) E_y^{0\,2} + (\varepsilon'^2_{zx} Q'^2 + \varepsilon''^2_{zx} Q''^2) E_z^{0\,2}],$$

E^0 désignant l'amplitude du champ électrique sinusoïdal de l'onde incidente.

Si l'on étend la moyenne à un grand nombre d'oscillations se faisant avec des conditions initiales différentes, on peut les caractériser encore par la couple de coordonnées normales q', q''. L'équipartition de l'énergie exige qu'en moyenne $Q'^2 = Q''^2 = Q^2$, car les deux coordonnées normales ont la même fréquence. D'où

$$\overline{M_x^2} = \frac{Q^2}{4}[(\varepsilon'^2_{xx} + \varepsilon''^2_{xx}) E_x^{0\,2} + (\varepsilon'^2_{xy} + \varepsilon''^2_{xy}) E_y^{0\,2} + (\varepsilon'^2_{zx} + \varepsilon''^2_{zx}) E_z^{0\,2}].$$

Le tableau des intensités, commode à utiliser dans le cas des cristaux, s'écrit

$$\frac{Q^2}{4}\begin{vmatrix} \varepsilon'^2_{xx} + \varepsilon''^2_{xx} & \varepsilon'^2_{xy} + \varepsilon''^2_{xy} & \varepsilon'^2_{zx} + \varepsilon''^2_{zx} \\ \varepsilon'^2_{xy} + \varepsilon''^2_{xy} & \varepsilon'^2_{yy} + \varepsilon''^2_{yy} & \varepsilon'^2_{yz} + \varepsilon''^2_{yz} \\ \varepsilon'^2_{zx} + \varepsilon''^2_{zx} & \varepsilon'^2_{yz} + \varepsilon''^2_{yz} & \varepsilon'^2_{zz} + \varepsilon''^2_{zz} \end{vmatrix}. \qquad (14)$$

Dans le cas d'un axe ternaire, en tenant compte des expressions (13) des tenseurs, le tableau (14) s'écrit

$$\frac{Q^2}{4}\begin{vmatrix} \varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 & \varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 & \varepsilon_3^2 + \varepsilon_4^2 \\ \varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 & \varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 & \varepsilon_3^2 + \varepsilon_4^2 \\ \varepsilon_3^2 + \varepsilon_4^2 & \varepsilon_3^2 + \varepsilon_4^2 & 0 \end{vmatrix}. \qquad (15)$$

On vérifie que les tenseurs $\left(\frac{\partial[T]}{\partial q'}\right)_0$ et $\left(\frac{\partial[T]}{\partial q''}\right)_0$ qui se rapportent à une vibration dégénérée quelconque ont chacun leur trace nulle, ce qui conduit à la valeur $\frac{6}{7}$ pour le facteur de dépolarisation d'une raie de Raman diffusée par un milieu formé de molécules orientées au hasard [1].

3. **La molécule possède plusieurs axes d'ordre supérieur** (Groupes T, T_h, T_d, O, O_h). — Dans tous ces groupes, il existe trois axes perpendiculaires entre eux, d'ordre 2 dans les groupes T et 4 dans les groupes O. De plus, il existe quatre axes ternaires, deux à deux symétriques par rapport aux axes précédents.

Dans tous ces groupes, il existe des vibrations simples, doublement dégénérées et triplement dégénérées. Nous considérerons seulement le groupe T, qui ne possède pour éléments de symétrie que les sept axes définis plus haut. Nous désignerons par C_2^x, C_2^y, C_2^z les axes binaires et par C_3 l'un des axes ternaires.

Les mouvements simples sont symétriques par rapport aux trois axes binaires et aux quatre axes ternaires. Les mouvements doubles sont symétriques par rapport à chacun des axes binaires — ce que nous écrirons $s(C_2^x)\,s(C_2^y)\,s(C_2^z)$ — et dégénérés par rapport aux axes ternaires, ce que nous écrirons $d(C_3)$.

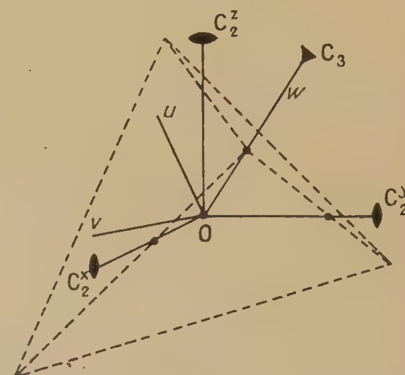


Fig. 1.

Il existe en outre des mouvements symétriques par rapport à l'un des axes binaires et antisymétriques par rapport aux deux autres. La dégénérescence triple provient de l'équivalence des mouvements

$$s(C_2^x)\,a(C_2^y)\,a(C_2^z),$$
$$a(C_2^x)\,s(C_2^y)\,a(C_2^z)$$
et
$$a(C_2^x)\,a(C_2^y)\,s(C_2^z) \quad [2].$$

On peut déterminer les règles de sélection pour les vibrations doublement et triplement dégénérées en associant convenablement les règles obtenues par la méthode du paragraphe 2 pour les divers axes du groupe T.

1° *Vibrations doublement dégénérées.* — Il suffit, pour obtenir les règles de sélection, d'exprimer que le mouvement est symétrique par rapport à deux

des axes binaires, soient C_2^x et C_2^y, et dégénéré par rapport à un axe ternaire, par exemple l'axe C_3 compris dans l'octant $x > 0$, $y > 0$, $z > 0$. Prenons pour axes des tenseurs de polarisabilité dérivés : Ow, confondu avec C_3, Ou perpendiculaire à Ow dans le plan wOz et Ov perpendiculaire à Ou et à Ow (*fig.* 1).

Un mouvement doublement dégénéré par rapport à l'axe ternaire Ow est défini par deux coordonnées normales q' et q''; les tenseurs correspondants ont la forme (13). Pour chercher en outre les règles de sélection provenant de la symétrie du mouvement par rapport aux axes binaires, nous devons d'abord rapporter les tenseurs (13) au système d'axes $Oxyz$. En utilisant la formule (10) et le tableau suivant des cosinus directeurs

	u	v	w
x	$\frac{-1}{\sqrt{6}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$
y	$\frac{-1}{\sqrt{6}}$	$\frac{-1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$
z	$\sqrt{\frac{2}{3}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{3}}$

on trouve pour le tenseur $\left(\frac{\partial[T]}{\partial q'}\right)_0$

$$\left.\begin{aligned}
\varepsilon'_{xx} &= -\frac{1}{3}(\varepsilon_1+\varepsilon_3\sqrt{2}) - \frac{1}{\sqrt{3}}(\varepsilon_2-\varepsilon_4\sqrt{2}),\\
\varepsilon'_{yy} &= -\frac{1}{3}(\varepsilon_1+\varepsilon_3\sqrt{2}) + \frac{1}{\sqrt{3}}(\varepsilon_2-\varepsilon_4\sqrt{2}),\\
\varepsilon'_{zz} &= \frac{2}{3}(\varepsilon_1+\varepsilon_3\sqrt{2}),\\
\varepsilon'_{xy} &= \frac{2}{3}\left(\varepsilon_1-\frac{\varepsilon_3}{\sqrt{2}}\right),\\
\varepsilon'_{yz} &= -\frac{1}{3}\left(\varepsilon_1-\frac{\varepsilon_3}{\sqrt{2}}\right) - \frac{1}{\sqrt{3}}\left(\varepsilon_2+\frac{\varepsilon_4}{\sqrt{2}}\right),\\
\varepsilon'_{zx} &= -\frac{1}{3}\left(\varepsilon_1-\frac{\varepsilon_3}{\sqrt{2}}\right) + \frac{1}{\sqrt{3}}\left(\varepsilon_2+\frac{\varepsilon_4}{\sqrt{2}}\right).
\end{aligned}\right\} \quad (16)$$

Les expressions des coefficients du tenseur $\left(\frac{\partial[T]}{\partial q''}\right)_0$ se déduisent des précédentes en remplaçant ε_1 par ε_2, ε_2 par $-\varepsilon_1$, ε_3 par $-\varepsilon_4$ et ε_4 par ε_3. La symétrie par rapport à l'axe C_2^x exige que

$$\varepsilon_{zx} = \varepsilon_{xy} = 0$$

et la symétrie par rapport à l'axe C_2^y

$$\varepsilon_{yz} = \varepsilon_{xy} = 0.$$

Tous les coefficients transversaux des deux tenseurs considérés doivent donc être nuls. Il en résulte les relations suivantes, tirées des trois dernières égalités (16)

$$\varepsilon_1 = \frac{\varepsilon_3}{\sqrt{2}}, \qquad \varepsilon_2 = -\frac{\varepsilon_4}{\sqrt{2}},$$

d'où l'expression des tenseurs

$$\left.\begin{aligned}
\left(\frac{\partial[T]}{\partial q'}\right)_0 &= \begin{vmatrix} -\varepsilon_1-\varepsilon_2\sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & -\varepsilon_1+\varepsilon_2\sqrt{3} & 0 \\ 0 & 0 & 2\varepsilon_1 \end{vmatrix},\\
\left(\frac{\partial[T]}{\partial q''}\right)_0 &= \begin{vmatrix} -\varepsilon_2+\varepsilon_1\sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & -\varepsilon_2-\varepsilon_1\sqrt{3} & 0 \\ 0 & 0 & 2\varepsilon_2 \end{vmatrix}.
\end{aligned}\right\} \quad (17)$$

Le tableau des intensités (14) a ici la forme

$$Q^2 \begin{vmatrix} \varepsilon_1^2+\varepsilon_2^2 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_1^2+\varepsilon_2^2 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_1^2+\varepsilon_2^2 \end{vmatrix}.$$

On retrouve l'équivalence des trois axes binaires dans le groupe du tétraèdre.

2° *Vibrations triplement dégénérées.* — A chacun des mouvements équivalents

$$s(C_2^x)a(C_2^y)a(C_2^z),$$
$$a(C_2^x)s(C_2^y)a(C_2^z), \quad a(C_2^x)a(C_2^y)s(C_2^z),$$

faisons correspondre respectivement les coordonnées normales q', q'', q''' et les tenseurs dérivés

$$\left(\frac{\partial[T]}{\partial q'}\right)_0, \quad \left(\frac{\partial[T]}{\partial q''}\right)_0, \quad \left(\frac{\partial[T]}{\partial q'''}\right)_0$$

et appliquons la méthode du paragraphe 1 à la recherche des règles de sélection.

Examinons d'abord les conditions introduites par la symétrie relativement aux axes binaires. Une rotation de 180° autour de l'axe C_2^x fait subir au tenseur $\left(\frac{\partial[T]}{\partial q'}\right)_0$ la transformation suivante :

$$\begin{vmatrix} \varepsilon'_{xx} & \varepsilon'_{xy} & \varepsilon'_{zx} \\ \varepsilon'_{xy} & \varepsilon'_{yy} & \varepsilon'_{yz} \\ \varepsilon'_{zx} & \varepsilon'_{yz} & \varepsilon'_{zz} \end{vmatrix} \rightarrow \begin{vmatrix} \varepsilon'_{xx} & -\varepsilon'_{xy} & -\varepsilon'_{zx} \\ -\varepsilon'_{xy} & \varepsilon'_{yy} & \varepsilon'_{yz} \\ -\varepsilon'_{zx} & \varepsilon'_{yz} & \varepsilon'_{zz} \end{vmatrix}.$$

Cette transformation est équivalente à la transformation de la coordonnée normale q' en elle-même, puisque le mouvement est $s(C_2^x)$; on a donc

$$\varepsilon'_{zx} = \varepsilon'_{xy} = 0.$$

De même, une rotation de 180° autour de l'axe C_2^y transforme q' en $-q'$ et donne la relation

$$\varepsilon'_{xx} = \varepsilon'_{yy} = \varepsilon'_{zz} = \varepsilon'_{zx} = 0.$$

Il ne subsiste donc que le coefficient ε'_{yz} et l'on a

$$\left(\frac{\partial[T]}{\partial q'}\right)_0 = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon'_{yz} \\ 0 & \varepsilon'_{yz} & 0 \end{vmatrix}. \quad (18)$$

Des raisonnements analogues montrent que le tenseur $\left(\frac{\partial[T]}{\partial q''}\right)_0$ contient seulement le coefficient ε''_{zx}

et le tenseur $\left(\frac{\partial[T]}{\partial q'''}\right)_0$ seulement le coefficient ε'''_{xy}.

Examinons maintenant les conditions introduites par la symétrie autour des axes ternaires [2]. Il suffit de considérer un seul de ces axes, par exemple l'axe Ow de la figure 1. Une rotation de 120°, de sens tel qu'elle amène Ox sur Oy, Oy sur Oz et Oz sur Ox, transforme les coordonnées normales de la façon suivante : q' est remplacée par $\lambda q'''$, q'' par $\mu q'$ et q''' par $\nu q''$, λ, μ et ν étant des coefficients généralement complexes. Pour que la transformation des coordonnées normales soit orthogonale, il faut que

$$|\lambda| = |\mu| = |\nu| = 1.$$

On peut donc écrire

$$\lambda = e^{i\varphi}, \qquad \mu = e^{i\psi}, \qquad \nu = e^{i\zeta}, \tag{19}$$

avec la condition

$$\varphi + \psi + \zeta = 2\pi,$$

de façon que trois rotations de 120° dans le même sens redonnent les coordonnées normales primitives. D'autre part, la formule (10) appliquée à la transformation des composantes de nos tenseurs dans la rotation de 120° définie plus haut, donne

$$\varepsilon'_{ZX} = \varepsilon'_{yz}, \qquad \varepsilon''_{XY} = \varepsilon''_{zx}, \qquad \varepsilon'''_{YZ} = \varepsilon'''_{xy},$$

les autres coefficients des tenseurs soumis à la transformation étant nuls. Compte tenu de ces valeurs, on peut écrire les tenseurs transformés

$$\left(\frac{\partial[T]}{\partial q'}\right)_0 = \begin{vmatrix} 0 & 0 & \varepsilon'_{yz} \\ 0 & 0 & 0 \\ \varepsilon'_{yz} & 0 & 0 \end{vmatrix},$$

$$\left(\frac{\partial[T]}{\partial q''}\right)_0 = \begin{vmatrix} 0 & \varepsilon''_{zx} & 0 \\ \varepsilon''_{zx} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix},$$

$$\left(\frac{\partial[T]}{\partial q'''}\right)_0 = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon'''_{xy} \\ 0 & \varepsilon'''_{xy} & 0 \end{vmatrix}.$$

En écrivant que la transformation effectuée par l'opération de symétrie est équivalente au changement de coordonnées normales indiqué précédemment, on obtient la condition suivante pour le tenseur de polarisabilité dont la forme est analogue à (7)

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon'_{yz} \\ 0 & \varepsilon'_{yz} & 0 \end{vmatrix} \lambda q''' + \begin{vmatrix} 0 & 0 & \varepsilon''_{zx} \\ 0 & 0 & 0 \\ \varepsilon''_{zx} & 0 & 0 \end{vmatrix} \mu q' + \begin{vmatrix} 0 & \varepsilon'''_{xy} & 0 \\ \varepsilon'''_{xy} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \nu q''$$

$$= \begin{vmatrix} 0 & 0 & \varepsilon'_{yz} \\ 0 & 0 & 0 \\ \varepsilon'_{yz} & 0 & 0 \end{vmatrix} q' + \begin{vmatrix} 0 & \varepsilon''_{zx} & 0 \\ \varepsilon''_{zx} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} q'' + \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon'''_{xy} \\ 0 & \varepsilon'''_{xy} & 0 \end{vmatrix} q'''.$$

On en tire

$$\lambda\varepsilon'_{yz} = \varepsilon'''_{xy}, \qquad \mu\varepsilon''_{zx} = \varepsilon'_{yz}, \qquad \nu\varepsilon'''_{xy} = \varepsilon''_{zx},$$

et, d'après (19),

$$|\varepsilon'_{yz}| = |\varepsilon''_{zx}| = |\varepsilon'''_{xy}|.$$

Finalement, en posant $|\varepsilon'_{yz}| = \varepsilon_0$ et en omettant le facteur de phase, les tenseurs de polarisabilité dérivés prennent la forme

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial[T]}{\partial q'}\right)_0 &= \varepsilon_0 \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix}, \\ \left(\frac{\partial[T]}{\partial q''}\right)_0 &= \varepsilon_0 \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{vmatrix}, \\ \left(\frac{\partial[T]}{\partial q'''}\right)_0 &= \varepsilon_0 \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}. \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

D'où, pour le tableau des intensités relatif à une vibration triplement dégénérée,

$$\frac{Q^2}{4}\begin{vmatrix} 0 & \varepsilon_0^2 & \varepsilon_0^2 \\ \varepsilon_0^2 & 0 & \varepsilon_0^2 \\ \varepsilon_0^2 & \varepsilon_0^2 & 0 \end{vmatrix}.$$

Dans les vibrations dégénérées actives des autres groupes réguliers, on retrouve les tenseurs (17) et (20).

Les relations trouvées en faisant intervenir un nombre de tenseurs égal au degré de la dégénérescence conduisent à des règles de sélection analogues à celles que l'on obtient d'ordinaire en ne considérant qu'un tenseur [3]. Cependant, dans certains cas d'application aux cristaux, il est indispensable, pour trouver des résultats théoriques corrects, de considérer ces divers tenseurs.

4. **Application aux cristaux.** — Dans certains cristaux, la maille contient plusieurs ions complexes (ou plusieurs molécules). On peut alors calculer le tenseur de polarisabilité dérivé relatif à une vibration de l'ensemble de la maille, en partant du tenseur qui caractérise une vibration de l'un des ions, choisie de façon que, par couplage avec les vibrations semblables des ions homologues, elle redonne la vibration d'ensemble [4]. Dans ce calcul, il est intéressant de supposer que l'ion a la symétrie

qu'il posséderait à l'état libre, c'est-à-dire qu'il ne subit pas de perturbation due à l'entourage cristallin.

La divergence entre ces résultats théoriques et les résultats expérimentaux permet d'estimer l'importance et la nature de la perturbation apportée à l'ion par son entourage. Lorsqu'on étudie ainsi les vibrations d'un cristal provenant des vibrations dégénérées de l'ion libre, on doit considérer séparément les différents tenseurs relatifs à chacune des coordonnées normales de la vibration dégénérée. Cette opération s'impose lorsque l'orientation des ions dans la maille est telle qu'il faille effectuer un changement d'axes. Ce changement doit porter sur chacun des tenseurs pris isolément. De plus, comme il y a souvent cessation de dégénérescence, chacun des tenseurs caractérise, dans ce cas, l'une des vibrations simples de l'ion qui résultent de la séparation de la vibration dégénérée.

Manuscrit reçu le 23 octobre 1945.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] J. CABANNES, *Annales de Physique*, 1932, **18**, p. 285.
[2] C. J. BRESTER, *Kristallsymmetrie und Reststrahlen, Dissertation*, Utrecht, 1932, Chap. II.
[3] G. PLACZEK, *Handbuch der Radiologie*, t. **6**, II, Leipzig, 1934.
[4] J. CABANNES et R. AYNARD, *J. de Physique*, 1942, 3, p. 137; L. COUTURE, *C. R. Acad. Sc.*, 1944, **218**, p. 644.

SUR LA PROBABILITÉ D'ÉGALISATION DES VITESSES DES MOLÉCULES GAZEUSES

Par JEAN DE NEYMAN,
Agrégé de physique, Professeur au Lycée de Saint-Étienne.

Introduction. — L'article qui suit a été écrit avec douze autres, en prison, par un jeune physicien français fusillé par les Allemands le 2 septembre 1944, pendant les quelques jours qui ont précédé son exécution. Né à Paris le 2 août 1914, d'un père Polonais qui y réside depuis de longues années et qui a rendu et rend encore d'éminents services à notre pays, Jean-Casimir de Neyman était en 1938, à 24 ans, professeur agrégé au Lycée de Saint-Étienne. Mobilisé en 1939, puis destitué en 1940 sous le gouvernement de Vichy, parce que fils d'étranger, il entra comme professeur, puis directeur dans un cours privé à La Baule et devint l'un des principaux animateurs de la résistance dans la région. Pendant l'été 1944, il resta volontairement dans la poche encore occupée de Saint-Nazaire, pour y continuer le combat. Il réussit, entre autres faits d'armes, à délivrer et à sauver dix otages à Guérande, avant de payer de sa vie son dévouement à sa patrie.

Son œuvre scientifique et pédagogique a été tragiquement interrrompue aussitôt que commencée. Ce qu'il nous a laissé suffit à faire mesurer la perte subie en sa personne par l'Université française.

Sommaire. — Par une méthode ingénieuse de théorie cinétique classique, l'auteur calcule la probabilité pour que l'une des deux molécules supposées élastiques et sphériques qui se heurtent prenne, après le choc une vitesse supérieure à celle de la plus rapide avant le choc. Il donne cette probabilité en fonction du rapport c des deux vitesses $P = \frac{4c^2}{3+c^2}$.

Lorsqu'on traite de la température d'un corps gazeux, on s'appuie toujours plus ou moins implicitement sur l'hypothèse que les vitesses des molécules oscillent autour d'une sorte de moyenne (avec une amplitude du reste assez grande) qui est comme un centre d'attraction pour les vitesses trop grandes ou trop petites de quelques molécules aberrantes. Autrement dit, on suppose que par suite des chocs, les vitesses des molécules tendent, dans une certaine mesure, à s'égaliser.

C'est de cette loi d'égalisation que je me propose de donner maintenant une démonstration.

Je suppose que deux molécules sphériques, identiques, se rencontrent avec des vitesses que je représente par 1 et c, c étant supposé plus petit que 1. Je cherche quelle est, en fonction de c, la probabilité

pour que l'une des deux molécules rebondisse avec une vitesse supérieure à 1 (l'une quelconque, étant évident qu'il est impossible que les deux repartent avec une vitesse supérieure à 1, vu la conservation de l'énergie).

Je vais d'abord démontrer le lemme suivant :

THÉORÈME. — *Lorsqu'une molécule* A *vient frapper une molécule* B *primitivement immobile, elles repartent toutes les deux dans des directions perpendiculaires, perçant avec une égale probabilité toute la surface d'une sphère ayant pour diamètre la vitesse initiale de* A *au moment du choc (les deux molécules* A *et* B *sont supposées, bien entendu, identiques, sphériques et parfaitement élastiques).*

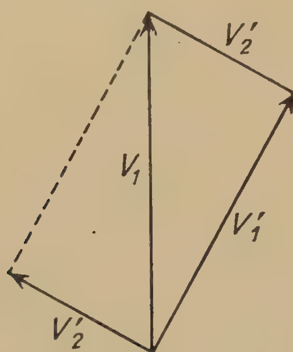


Fig. 1.

La somme des quantités de mouvement des deux molécules restant constante dans le choc, on a

$$m\vec{V}'_1 + m\vec{V}'_2 = m\vec{V}_1 \quad \text{si } \vec{V}'_1 \text{ et } \vec{V}'_2$$

sont les vitesses finales des deux molécules et $\vec{V}_1$ la vitesse initiale de la première.

Donc,

$$\vec{V}_1 = \vec{V}'_1 + \vec{V}'_2,$$

d'une part.

Comme le choc est élastique, on a aussi

$$\frac{1}{2} m\overline{V}_1^2 = \frac{1}{2} m\overline{V}'^2_1 + \frac{1}{2} m\overline{V}'^2_2 \qquad \text{ou} \qquad \overline{V}_1^2 = \overline{V}'^2_1 + \overline{V}'^2_2$$

et le triangle des trois vitesses est rectangle.

Il reste à chercher de quoi dépend la direction que prendra l'une ou l'autre des molécules. Le choc étant supposé sans frottement, la force exercée par A sur B pendant le temps infiniment court du contact doit passer par le centre de gravité de B, ce qui détermine la direction de la vitesse V'_2. Du reste, A ne peut passer au travers de B, ce qui l'oblige à prendre une direction faisant avec V' un angle au moins égal à un droit. Nous avons établi que cet angle est précisément droit. La direction de V'_2 dépend donc de la position du point K de contact des deux molécules. Soit I le point où le diamètre de B est parallèle à V, M le centre de A et P celui de B. La droite IP étant donnée, le centre M de A

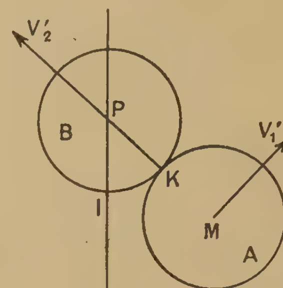


Fig. 2.

peut se trouver, au moment du choc à n'importe quelle distance de IP inférieure au diamètre, et dans n'importe quelle direction. Autrement dit, si l'on projetait M et K sur un plan perpendiculaire à IP, on trouverait des points situés au hasard dans deux cercles ayant pour axe IP et pour rayon respectivement le diamètre et le rayon d'une molécule. Donc, si x est la distance de K à IP, la probabilité que x soit compris entre deux valeurs x_0 et $x_0 + dx_0$ est égale au rapport de l'aire de la



Fig. 3.

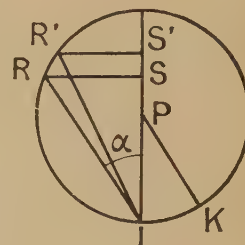


Fig. 4.

couronne de rayons x_0 et $x_0 + dx_0$, à l'aire du cercle projection de B, dont nous pouvons prendre le rayon pour unité. Cette probabilité vaut donc

$$dp = \frac{2\pi x_0 \, dx_0}{\pi} = 2 x_0 \, dx_0.$$

Si α est l'angle de KP et IP, $x_0 = \cos\alpha$, donc

$$dx_0 = |\sin\alpha \, d\alpha| \qquad \text{et} \qquad dp = 2\cos\alpha \sin\alpha \, d\alpha.$$

Si IR est parallèle à PK, le point R décrit sur la sphère B une petite zone lorsque la projection de K occupe toutes les positions de sa couronne. Cherchons l'aire de cette zone de méridienne RR'. IR $= 2\cos\alpha$ et IS, projection de IR sur PI, vaut

$$\text{IS} = 2\cos^2\alpha, \qquad \text{SS}' = d(\text{IS}) = 4\cos\alpha \sin\alpha \, d\alpha.$$

L'aire de la zone étant proportionnelle à sa hauteur, son rapport à l'aire de la sphère est

$$\frac{4\cos\alpha\,\sin\alpha\,d\alpha}{2} = 2\cos\alpha\,\sin\alpha\,d\alpha,$$

c'est-à-dire égale à dp.

On voit donc que la probabilité que R soit situé dans une zone quelconque d'axe IP est précisément proportionnelle à l'aire de cette zone, ce qui s'exprime en d'autres termes en disant que le point R se trouve situé avec une égale probabilité sur n'importe quelle région de la surface de la sphère. Si de I on menait une parallèle à V_1', elle couperait la sphère B en un point T diamétralement opposé à R. Si R est placé au hasard, T l'est donc aussi, et le résultat est le même pour toute la sphère, pourvu qu'on mène les vecteurs à partir de l'extrémité d'un diamètre parallèle à V_1. Notre théorème est donc démontré.

Calcul de la probabilité d'augmentation ou de diminution de vitesse d'une molécule par choc avec une autre moins rapide. — Soient $\overrightarrow{OA}$ et $\overrightarrow{OB}$ les vecteurs-vitesses des molécules A et B, qui valent respectivement 1 et c. Pour pouvoir

Fig. 5.

appliquer le lemme précédent, il faut que nous puissions considérer B comme immobile. Pour cela, il suffit de la repérer par rapport à des axes entraînés avec sa propre vitesse. Repérons donc toutes les vitesses, d'abord, par rapport à ces axes mobiles. La vitesse relative de A devient le vecteur OD tel que $\overrightarrow{OD} + \overrightarrow{OB} = \overrightarrow{OA}$; celle de B est nulle.

Le choc donne aux deux molécules A et B deux nouvelles vitesses relatives représentées par deux cordes rectangulaires d'un cercle de diamètre OD, soient OM′ et OP′. Les vitesses absolues que nous cherchons s'obtiennent en ajoutant à chacune la vitesse relative générale $\overrightarrow{OB}$, ce qu'on obtient en menant $\overrightarrow{M'M}$ et $\overrightarrow{P'P}$ équipollent à $\overrightarrow{OB}$ et $\overrightarrow{DA}$. Les deux nouvelles vitesses sont donc $\overrightarrow{OM}$ et $\overrightarrow{OP}$. Mais l'on a aussi

$$\overrightarrow{OM} = \overrightarrow{OB} + \overrightarrow{BM} \quad \text{et} \quad \overrightarrow{OP} = \overrightarrow{OB} + \overrightarrow{BP},$$

BM et BP étant deux cordes rectangulaires du cercle de diamètre BA déduit par translation de celui qui avait pour diamètre OD. Or, d'après notre lemme, M et P sont placés au hasard sur la sphère de diamètre BA (à cela près qu'ils y restent opposés).

Les points O, B et A restant fixes, il est maintenant facile de calculer la probabilité locale pour que l'une des vitesses OM ou OP dépasse la vitesse OA supposée plus grande que OB ($OA = 1$; $OB = c$). Il suffit d'évaluer dans quel rapport la surface de la sphère de diamètre AB est partagée par la sphère de centre O et de rayon OA.

Pour aider à la clarté du calcul, refaisons la figure dans le plan OAB.

Fig. 6. — La partie hachurée est la zone de la sphère (N) extérieure à la sphère (O).

Soient N le milieu de AB et O′ le symétrique de O par rapport à N. La figure OAO′B est un parallélogramme, avec

$$OA = BO' = 1, \qquad OB = AO' = c \qquad \text{et} \qquad \widehat{AOB} = \beta$$

par définition, pour simplifier l'écriture. Les deux sphères de centre O et N, coupent le plan de la figure suivant deux cercles de mêmes centres respectifs, qui passent tous deux par A et par A′, symétrique de A par rapport à ON. L'intersection des deux sphères est donc le cercle de diamètre AA′ qui a pour axe ON, pour centre I, et qui se projette sur la figure suivant AIA′. D'autre part, la sphère [N] coupant la ligne des centres en J et K, la zone [1] de cette sphère extérieure à la sphère [O] a pour hauteur IJ, et le rapport de son aire à l'aire de la sphère complète est $\frac{IJ}{KJ}$. C'est ce rapport qui mesure la probabilité locale (c'est-à-dire relative à la seule figure AOB) que l'une déterminée des deux molécules reparte avec une vitesse supérieure à 1. La probabilité locale que nous cherchons d'abord est double,

[1] Cette zone pourrait plus précisément être appelée calotte, mais elle se traite, au point de vue des calculs, comme une zone.

puisque chaque molécule a la même probabilité et que les deux cas s'excluent. Nous avons donc

$$p = \frac{2\,\mathrm{IJ}}{\mathrm{KJ}} = 2\,\frac{\mathrm{NJ}-\mathrm{NI}}{\mathrm{AB}} = \frac{\mathrm{AB}-2\,\mathrm{NI}}{\mathrm{AB}} = 1 - 2\,\frac{\mathrm{NI}}{\mathrm{AB}}.$$

Calculons donc $\frac{\mathrm{NI}}{\mathrm{AB}}$ en fonction de c et β

$$\mathrm{NI} = \mathrm{OI} - \mathrm{ON},$$

OI est la projection de OA sur OO′ dans le triangle OAO′ dont l'angle en A est supplémentaire de β

$$\overline{\mathrm{AO}'}^2 = \overline{\mathrm{OA}}^2 + \overline{\mathrm{OO}'}^2 - 2\,\overline{\mathrm{OI}}\cdot\overline{\mathrm{OO}'},$$

donc

$$\mathrm{OI} = \frac{\overline{\mathrm{OA}}^2 + \overline{\mathrm{OO}'}^2 - \overline{\mathrm{AO}'}^2}{2\,\mathrm{OO}'} = \frac{1 + \overline{\mathrm{OO}'}^2 - c^2}{2\,\mathrm{OO}'}.$$

Or

$$\overline{\mathrm{OO}'}^2 = \overline{\mathrm{OA}}^2 + \overline{\mathrm{AO}'}^2 + 2\,\mathrm{OA}.\mathrm{AO}'\cos\beta = 1 + c^2 + 2c\cos\beta.$$

D'où

$$\mathrm{OI} = \frac{2 + 2c\cos\beta}{2\sqrt{1 + c^2 + 2c\cos\beta}} = \frac{1 + c\cos\beta}{\sqrt{1 + c^2 + 2c\cos\beta}},$$

ON est la moitié de OO′, donc

$$\mathrm{ON} = \frac{1}{2}\sqrt{1 + c^2 + 2c\cos\beta} = \frac{\frac{1}{2}(1 + c^2 + 2c\cos\beta)}{\sqrt{1 + c^2 + 2c\cos\beta}}.$$

$$\begin{aligned}\mathrm{NI} &= \mathrm{OI} - \mathrm{ON}\\ &= \frac{1}{\sqrt{1 + c^2 + 2c\cos\beta}}\left(1 + c\cos\beta - \frac{1}{2} - \frac{c^2}{2} - c\cos\beta\right)\\ &= \boxed{\frac{1 - c^2}{2\sqrt{1 + c^2 + 2c\cos\beta}}}.\end{aligned}$$

D'autre part,

$$\overline{\mathrm{AB}}^2 = \overline{\mathrm{OA}}^2 + \overline{\mathrm{OB}}^2 - 2\,\mathrm{OA}.\mathrm{OB}\cos\beta = 1 + c^2 - 2c\cos\beta,$$

$$\boxed{\mathrm{AB} = \sqrt{1 + c^2 - 2c\cos\beta}}$$

et

$$p = 1 - 2\,\frac{\mathrm{NI}}{\mathrm{AB}} = 1 - \frac{1 - c^2}{\sqrt{(1 + c^2 + 2c\cos\beta)(1 + c^2 - 2c\cos\beta)}}$$

donc

$$p = 1 - \frac{1 - c^2}{\sqrt{(1 + c^2)^2 - 4c^2\cos^2\beta}}.$$

Cette expression de p n'est guère utile, car nos calculs dépendront ensuite plus simplement de AB et de NI.

Elle ne donne encore que la probabilité locale, correspondant à la seule valeur de β utilisée dans la formule obtenue. Il reste à calculer la probabilité totale P en tenant compte pour chaque valeur de β de la probabilité de cette valeur, probabilité qui n'est pas uniforme comme nous allons le montrer.

En effet, si nous portons à partir de O tous les vecteurs OB possibles, les extrémités B se répartissent sur une sphère S d'une façon qui serait homogène si pour toutes les valeurs de β deux molécules de vitesse 1 et c avaient les mêmes chances de se rencontrer. Or, une molécule qui se déplace a d'autant plus de chances de rencontrer une molécule fixe que sa vitesse est plus grande. La probabilité de rencontre des molécules A et B est donc *proportionnelle à leur vitesse relative*, représentée par la longueur AB. Il convient donc d'affecter chaque

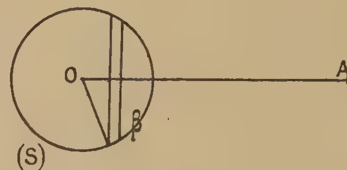


Fig. 7.

région de la sphère S d'un coefficient de probabilité proportionnel à AB. Il suffit du reste de le faire pour chaque zone de S ayant OA comme axe, à condition que sa hauteur soit infiniment petite, soit dh. Comme dh est proportionnel à la variation de $\cos\beta$, l'aire de la zone est proportionnelle à $\sin\beta d\beta$ et la probabilité que le point B s'y trouve est proportionnelle à AB $\sin\beta d\beta$. On peut donc écrire la valeur de la probabilité totale P sous la forme

$$P = \frac{\int_0^{\pi} p\,\mathrm{AB}\,d\beta\sin\beta}{\int_0^{\pi}\mathrm{AB}\,d\beta\sin\beta} = \frac{\int_{-1}^{+1} p\,\mathrm{AB}\,dt}{\int_{-1}^{+1}\mathrm{AB}\,dt}$$

si l'on pose $\cos\beta = t$ (en changeant les signes haut et bas).

Comme nous avions

$$p = 1 - \frac{2\,\mathrm{NI}}{\mathrm{AB}} = \frac{\mathrm{AB} - 2\,\mathrm{NI}}{\mathrm{AB}},$$

$$P = \frac{\int_{-1}^{+1}(\mathrm{AB} - 2\,\mathrm{NI})\,dt}{\int_{-1}^{+1}\mathrm{AB}\,dt} = \frac{-\int_{-1}^{+1} 2\,\mathrm{NI}\,dt}{\int_{-1}^{+1}\mathrm{AB}\,dt} + 1$$

avec

$$2\,\mathrm{NI} = \frac{1 - c^2}{\sqrt{1 + c^2 + 2ct}}, \qquad \mathrm{AB} = \sqrt{1 + c^2 - 2ct}.$$

En calculant séparément les deux intégrales, on obtient d'une part

$$\int 2\,\mathrm{NI}\,dt = \int\frac{(1 - c^2)\,dt}{(1 + c^2 + 2ct)^{\frac{1}{2}}} = \frac{2(1 - c^2)}{\sqrt{2c}}\left(\frac{1 + c^2}{2c} + t\right)^{\frac{1}{2}}$$

de sorte que

$$\int_{-1}^{+1} 2\mathrm{NI}\,dt = \frac{2(1-c^2)}{\sqrt{2c}}\left(\frac{1+c}{\sqrt{2c}} - \frac{1-c}{\sqrt{2c}}\right) = 2 - 2c^2,$$

d'autre part,

$$\int \mathrm{AB}\,dt = \int \sqrt{1+c^2-2ct}\,dt = -\frac{2}{3}\sqrt{2c}\left(\frac{1+c^2}{2c} - t\right)^{\frac{3}{2}}$$

et

$$\int_{-1}^{+1} \mathrm{AB}\,dt = \frac{2}{3}\sqrt{2c}\left[\frac{(1+c)^3}{2c\sqrt{2c}} - \frac{(1-c)^3}{2c\sqrt{2c}}\right] = 2 + \frac{2}{3}c^2.$$

On a donc finalement

$$\boxed{P = \frac{4c^2}{3+c^2}.}$$

Cette formule, d'une étonnante simplicité, donne une explication complète des conditions d'échange de vitesse par chocs : on peut le rendre tout à fait générale en remplaçant c par $\frac{V}{V_1}$, puisque c était la vitesse V_2 en prenant V_1 comme unité. On a alors la formule applicable dans tous les cas

$$P = \frac{4V_2^2}{3V_1^2 + V_2^2},$$

P étant la probabilité qu'après le choc une des molécules ait une vitesse dépassant la vitesse V_1, supposée elle-même plus grande que V_2, V_1 et V_2 étant les vitesses des molécules avant le choc.

Représentation graphique des variations de la probabilité P avec le rapport c des vitesses (*fig.* 8). — Le diagramme débute avec une allure parabolique, et devient ensuite presque rectiligne, pour atteindre $P = 1$ avec la valeur $c = 1$, ce qui est évident *a priori*.

On voit clairement les faibles valeurs de la probabilité P pour les petites valeurs de c, c'est-à-dire lorsqu'il existe une grande différence entre les deux vitesses V_1 et V_2; par exemple, il y a environ

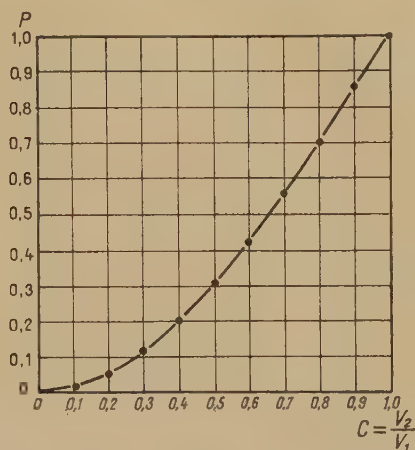


Fig. 8.

neuf chances sur dix que les vitesses s'égalisent si l'une est au début triple ou quadruple de l'autre. Lorsque l'une est double de l'autre, il n'y a plus que sept chances sur dix pour qu'elles s'égalisent. Enfin, pour $c = 0,66$ environ, c'est-à-dire lorsque l'une des vitesses est de 50 pour 100 supérieure à l'autre, elles ont autant de chances de s'égaliser que d'augmenter leur différence.

On peut donc dire en quelque sorte que l'inégalité moyenne que tendent à produire les chocs entre molécules correspond au rapport des vitesses de 2 à 3, puisque les vitesses tendent à s'égaliser par le choc, ou à se différencier davantage, suivant que leur rapport est plus petit ou plus grand que deux tiers.

Manuscrit reçu le 10 juin 1945.

CHAUFFAGE EN HAUTE FRÉQUENCE D'UN FILAMENT DE CYCLOTRON OU DE TUBE A HAUTE TENSION

Par MAURICE-E. NAHMIAS.

La force exercée par le champ magnétique sur le filament incandescent dans un cyclotron rend son utilisation très brève par suite de rupture. Qu'il s'agisse d'un filament en spirale ronde ou cylindrique ou en épingle à cheveux on a vite reconnu la nécessité de le chauffer au moyen d'un courant de haute fréquence. Dans le cas de la source ionique par arc, ou canon à ions, ou par bombardement électronique, on utilise des filaments de très basse impédance placés à une certaine distance, plus de 1 m, du poste d'alimentation. Il faut donc disposer d'un émetteur d'un rendement élevé capable de fournir plusieurs ampères en H. F. sous bas voltage et sans trop de pertes en ligne.

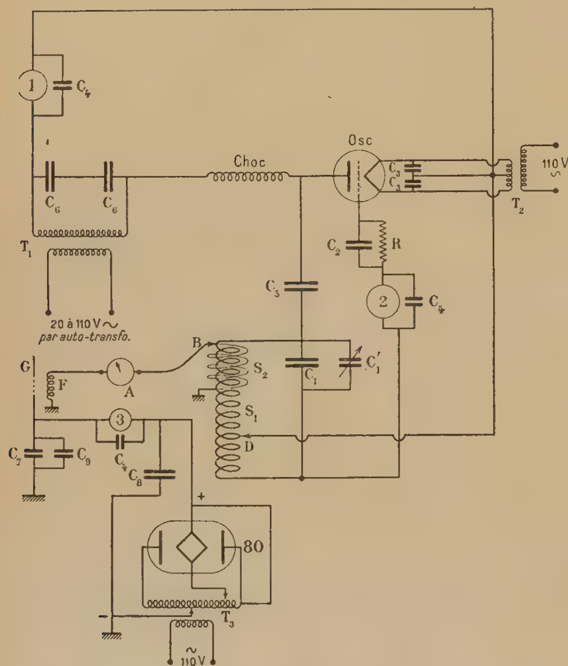


Fig. 1. — T_1, T_2, T_3, transformateurs de 3 000, 15, 350 et 5 V. Condensateurs : C_1, 2 000 cm à air, isolement 5 000 V service C'_1 vari b'e 150 cm à air, i olement 5 000 V; C_2, 10 000 cm, mica 1 500 V; C_3, 0,25 μF 1 500 V; C_4, 0,1 μF 1 500 V; C_5, 4 000 cm, mica 3 000 V; C_6, 0,25 μF 2 500 V; C_7, 425 cm, mica 1 500 V; C_8, 4 μF 500 V; C_9, 0,1 μF papier 1 500 V (pour la basse fréquence); 1, 2, 3, milliampèremètres de 250 mA, courant continu; R, 2 500 ω, 20 W; S_1, bobine de self-induction d'environ 400 μH, comprenant 50 spires de fil de 0,8 mm de diamètre, bobiné sur un diamètre de 14 cm et une longueur de 23 cm; S_2, même sens que S_1, comprenant 5 spires de fil de cuivre de 8 mm de diamètre, bobiné sur un diamètre de 19 cm et une longueur de 5 cm entourant S_2 côté plaque; A, ampèremètre H. F (thermique); B, dans notre montage à la deuxième spire de S_2 (dépend de l'impédance du filament F); D, dans notre montage ce point se trouve à la vingtième spire de S_1 côté grille; F, filament en tungstène de 0,18 mm de diamètre, bobiné sur un diamètre de 2 mm et comptant 10 spires sur 2 cm de longueur. Sa résistance à froid est inférieure à 10 ω. La longueur de la ligne FB est d'environ 1,20 m; G, grille accélératrice, servant aussi à mesurer une fraction du courant électronique émis par F. Choc, bobine bakélite 7 cm de diamètre contenant environ 400 spires de fil isolé de 0,2 mm de diamètre, longueur 32 cm; Osc lampe triode de 500 W.

L'émetteur proposé par Dunning et Anderson (*Rev. Sc. Instr.*, 1937, **8**, p. 158) s'étant avéré impraticable, j'ai été amené à le modifier et à lui donner les caractéristiques du schéma ci-contre. C'est un oscillateur qui a fait ses preuves avec le cyclotron de Marseille. Avec les valeurs données ci-dessous il oscille dans la bande des 1 500 m et peut fournir jusqu'à 300 W au filament de tungstène. Utilisé comme maître oscillateur avec un amplificateur de 2 kW il peut chauffer, en transformateur ouvert, le filament d'un tube démontable, pour rayons X ou pour neutrons. Ce mode de chauffage est particulièrement intéressant lorsque la cathode ou le canon à ions sont isolés du sol et portés à un potentiel élevé, ce qui rend leur alimentation assez difficile par transformateur isolé, par génératrice actionnée à distance ou par accumulateurs.

Manuscrit reçu le 26 octobre 1945.

COMPARAISON DES DISPERSIONS ROTATOIRES NATURELLE ET MAGNÉTIQUE DES CORPS ACTIFS. ACTIVITÉ OPTIQUE ET MAGNÉTO-OPTIQUE DE LEURS BANDES D'ABSORPTION.

Par Roger SERVANT.

Faculté des Sciences de Bordeaux.

Sommaire. — L'auteur examine, à la lumière des recherches récentes, les relations qui existent entre les dispersions rotatoires naturelle et magnétique d'une même substance active. Il montre qu'il faut considérer séparément le cas des corps diamagnétiques et celui des corps paramagnétiques.

Pour les composés actifs diamagnétiques, il suggère une explication des cas de validité exceptionnels de la loi de Wiedemann. Il propose aussi une interprétation des écarts à cette loi, basée sur l'existence des « décalages » entre l'activité optique et la réfractivité. Il en fait l'application au limonène et aux solutions de camphre.

Pour les composés paramagnétiques actifs, il signale un cas d'application possible de la règle de Wiedemann aux anomalies de rotation naturelle et paramagnétique.

De façon générale, il montre qu'il est nécessaire pour expliquer les résultats sur une substance donnée, d'étudier l'activité optique et magnéto-optique de chacune de ses bandes d'absorption en tenant compte de sa position, son intensité, son facteur de dissymétrie g et son anomalie magnétique γ.

L'étude des relations entre les pouvoirs rotatoires naturel et magnétique des substances actives mérite d'être reprise à la lumière des recherches

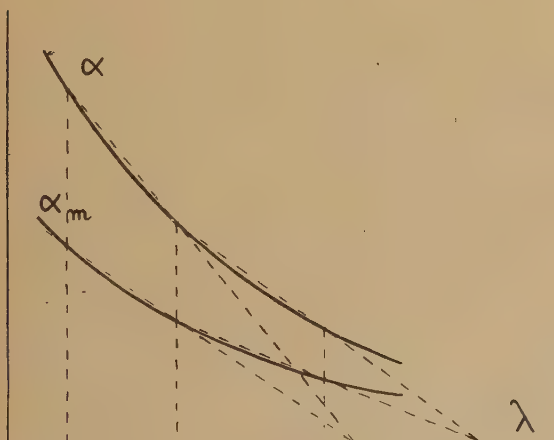


Fig. 1.

récentes. Celles-ci permettent de comparer les activités optique et magnéto-optique des bandes d'absorption qui agissent sur les dispersions rotatoires et créent un lien indirect entre elles. Les cas de validité de la règle de Wiedemann, comme ses cas d'inexactitude, peuvent être prévus. C'est ce que je me propose de montrer ici.

La loi de Wiedemann. Son inexactitude. — A la suite de ses expériences sur l'essence de térébenthine, Wiedemann [1] crut pouvoir énoncer la loi de *proportionnalité des pouvoirs rotatoires naturel et magnétique d'une même substance.* D'après cette loi, les ordonnées des courbes de dispersion rotatoire naturelle et magnétique doivent être proportionnelles (*fig.* 1).

En réalité, les cas de validité de cette règle, sur lesquels nous reviendrons, sont bien moins nombreux que ses cas d'inexactitude : en faisant des mesures sur les pinènes, le limonène, le camphre et ses dérivés, M. Darmois a montré [2] que la règle de proportionnalité était loin d'être vérifiée. Ainsi, pour le limonène, les dispersions rotatoires naturelle et magnétique sont les suivantes :

Longueurs d'onde en mμ.	Dispersion rotatoire magnétique.	Dispersion rotatoire naturelle.
0,656	0,79	0,780
0,589	1	1
0,578	1,04	1,045
0,546	1,18	1,192
0,492	1,49	1,530
0,436	1,97	2,055

Elles diffèrent donc notablement. Le cas des solutions de camphre actif est encore plus net : tandis que le pouvoir rotatoire naturel présente l'effet Cotton et change de signe de part et d'autre de la bande d'absorption cétonique (*fig.* 2), le pouvoir rotatoire magnétique n'en change pas. Il ne peut être question d'une proportionnalité quelconque. Les études de Lowry, Pickard, Kenyon, Krethlow, Miescher, etc., ont confirmé ces résultats.

On en trouvera l'analyse détaillée dans les ouvrages de Bruhat, Darmois, Lowry et Schutz [3].

De nouvelles preuves d'inexactitude sont apportées par l'étude des *anomalies* de dispersion rotatoire

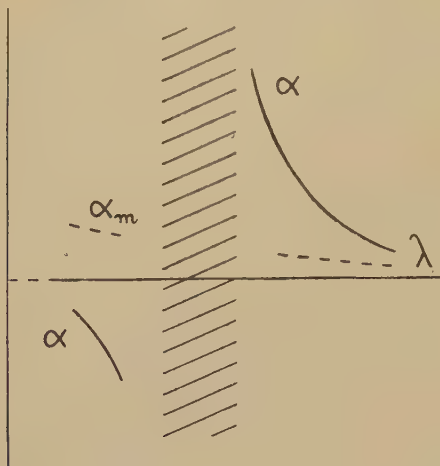


Fig. 2.

magnétique des liquides *diamagnétiques* dans leurs bandes d'absorption. Ces anomalies, extrêmement faibles, ont pu être décelées en employant des champs magnétiques intenses [4]. Leur forme a été précisée dans le cas des cétones par M. Cotton et moi-même [4 *bis*]. Elles sont de même signe des deux

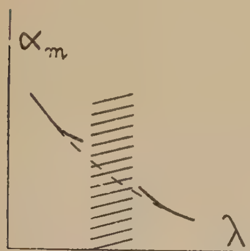


Fig. 3 *a*.

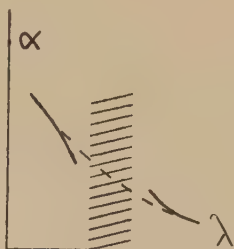


Fig. 3 *b*.

côtés de la bande d'absorption (*fig.* 3 *a*), tandis que pour le pouvoir rotatoire naturel (*fig.* 3 *b*), elles sont de signes contraires (effet Cotton [5]). Il est donc impossible que pour une bande agissant simultanément sur les pouvoirs rotatoires naturels et magnétiques, ces anomalies soient proportionnelles. Là encore, on se trouve en présence d'un cas d'inexactitude totale.

Examen théorique. — On a envisagé plusieurs justifications possibles de la loi de Wiedemann. Dahlen a mis en avant [6] certains arguments en faveur de sa validité pour les *cristaux uniaxes*. De façon plus générale, de Mallemann a discuté [7] la possibilité d'un *parallélisme* des dispersions rotatoires, à propos d'un travail de Pfleiderer et Hagenbach....

Il semble cependant qu'il subsiste une raison bien simple d'inexactitude de la règle de Wiedemann: les pouvoirs rotatoires naturel et magnétique ne sont pas de même nature. Le pouvoir rotatoire naturel est une propriété moléculaire ou cristalline liée à la dissymétrie, alors que le pouvoir rotatoire magnétique est une propriété quasi atomique et additive. *Les formules de dispersion sont essentiellement différentes*, leur seul point commun est qu'elles peuvent dépendre toutes deux des mêmes bandes d'absorption.

Envisageons le cas le plus favorable — et d'ailleurs fréquent — où une seule bande intervient. Le pouvoir rotatoire naturel est de la forme (de Born Gans)

$$\alpha = \frac{n^2+2}{3}\,\frac{A}{\lambda^2-\lambda_0^2} \qquad (1)$$

(n étant l'indice de réfraction et λ la longueur d'onde), tandis que le pouvoir rotatoire magnétique s'écrit

$$\alpha_m = \frac{(n^2+2)^2}{9n}\,\frac{B\lambda^2}{(\lambda^2-\lambda_0^2)^2}. \qquad (2)$$

Le rapport

$$\frac{\alpha}{\alpha_m} = \frac{3n}{n^2+2}\,C\left(1-\frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}\right)$$

n'est pas constant ([1]) et la loi de Wiedemann ne peut pas être satisfaite.

Explication des écarts à la loi de Wiedemann à partir des « décalages » entre l'activité optique et la réfractivité. — A mon avis [8], à ces raisons d'inexactitude s'en ajoute une autre extrêmement importante : nous avons supposé jusqu'ici que, pour une substance donnée, les mêmes bandes d'absorption intervenaient à la fois sur le pouvoir rotatoire naturel et sur le pouvoir rotatoire magnétique. Très souvent il n'en est rien. Les études de dispersion rotatoire et de dichroïsme circulaire montrent [9] qu'il peut y avoir un *décalage* important entre les bandes d'absorption sélectives agissant sur le pouvoir rotatoire naturel et sur la réfractivité. Or, d'après la formule d'Henri Becquerel [10], que l'on peut écrire sous la forme que Darwin et Watson lui ont donnée [11]

$$V = -\frac{\gamma}{2c^2}\,\frac{e}{m}\,\lambda\,\frac{dn}{d\lambda}$$

(où V est la constante de Verdet, e la charge de l'électron, m sa masse, c la vitesse de la lumière

([1]) On arriverait à la même conclusion en adoptant, pour le pouvoir rotatoire naturel, une formule de Drude $\alpha = \frac{a}{(\lambda^2-\lambda_0^2)}$ (au lieu d'une formule de Born-Gans).

dans le vide, λ la longueur d'onde, n l'indice de réfraction et γ *l'anomalie magnétique*) on voit que le pouvoir rotatoire magnétique est directement lié aux bandes agissant sur la réfractivité. Celles-ci pouvant être « décalées » par rapport aux bandes agissant sur le pouvoir rotatoire naturel, les formules (1) et (2) doivent s'écrire

$$\alpha = \frac{n^2+2}{3}\,\frac{A}{\lambda^2-\lambda_0^2}, \qquad \alpha_m = \frac{(n^2+2)^2}{9n}\,\frac{B\lambda^2}{(\lambda^2-\lambda_1^2)^2} \quad (3)$$

avec des longueurs d'onde caractéristiques λ_0 et λ_1 distinctes. Ceci entraîne encore une variation notable du rapport $\frac{\alpha}{\alpha_m}$.

J'ai appliqué [12] cette remarque au limonène pour lequel Volkmann [13] avait signalé un important « décalage » entre l'activité optique et la réfractivité. Son pouvoir rotatoire et sa réfractivité peuvent s'écrire (²)

$$\alpha = \frac{n^2+2}{3}\,\frac{22,2}{10^{-6}\lambda^2-3,8}\,\alpha_D, \qquad \frac{n^2-1}{n^2+2} = 0,273\,\frac{10^{-6}\lambda^2}{10^{-6}\lambda^2-1}$$

(λ étant la longueur d'onde exprimée en Å et α_D le pouvoir rotatoire pour la raie D). Les bandes actives correspondantes (1 950 Å et 1 000 Å) sont très différentes. On doit s'attendre à ce que la seconde bande seulement agisse sur le pouvoir rotatoire magnétique. Effectivement, celui-ci peut s'écrire

$$\alpha_m = \frac{(n^2+2)^2}{9n}\,\frac{25.10^{-6}\lambda^2}{(10^{-6}\lambda^2-1)^2}\,(\alpha_m)_D$$

[$(\alpha_m)_D$ étant la rotation magnétique pour la raie D]. Ainsi, pour le limonène *les pouvoirs rotatoires naturel et magnétique dépendent de deux bandes distinctes*. Plus exactement, la contribution de la première bande au pouvoir rotatoire magnétique est négligeable. On comprend dès lors que les écarts à la loi de Wiedemann s'accentuent de plus en plus vers l'ultraviolet.

J'ai proposé la même explication [8] pour les cas d'inexactitude totale : Examinons par exemple le cas des solutions de camphre. Leur pouvoir rotatoire naturel présente un effet Cotton très marqué dans la bande cétonique ultraviolette située vers 2 900 Å. Le *facteur de dissymétrie* de cette bande, au sens de W. Kuhn [14], c'est-à-dire la différence relative des coefficients d'absorption pour les vibrations circulaires droite et gauche

$$g = \frac{\mu_g-\mu_d}{\mu}$$

est très élevé. Il est de l'ordre de 0,06 d'après les mesures de Bruhat et Guénard [15]. Par contre, la force f de la bande, définie par la formule classique

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{N}{3\pi}\,\frac{e^2}{m}\sum\frac{f_i}{\nu_i^2-\nu^2}$$

(où n est l'indice de réfraction, N le nombre de molécules par centimètre cube, ν la fréquence de la lumière, e la charge de l'électron et m sa masse) est très faible, de l'ordre de 0,0007. Ainsi, cette bande n'intervient pratiquement pas sur la réfractivité [16] qui est commandée par une bande plus lointaine (*fig.* 4). Quelle que soit donc son *facteur* γ

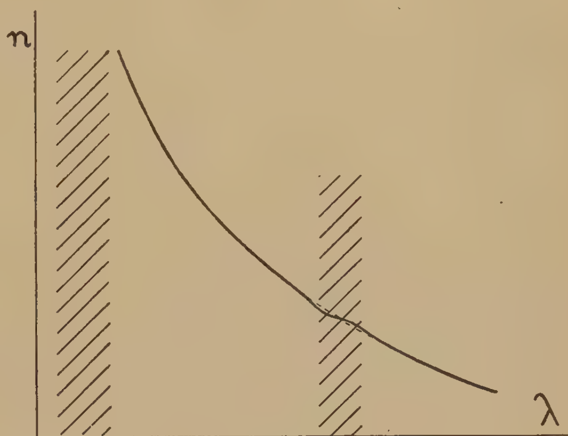


Fig. 4.

au sens de Darwin et Watson (*loc. cit.*, p. 480), elle n'influencera que très peu le pouvoir rotatoire magnétique. Le pouvoir rotatoire naturel présentera donc une grande perturbation au passage de la bande cétonique, alors que le pouvoir rotatoire magnétique n'en présentera pratiquement pas (anomalie de rotation diamagnétique extrêmement faible). L'une des dispersions sera *anormale* tandis que l'autre sera *normale*. C'est bien ce que montre l'expérience.

Cas exceptionnels de validité approchée. — Reste cependant à expliquer, pour la loi de Wiedemann, certains cas de validité très nets comme celui du quartz. Étudié d'abord par Disch [17], le quartz l'a été à nouveau par Lowry [18] avec beaucoup de précision. Les résultats sont les suivants :

Longueurs d'onde en Å.	Dispersion rotatoire magnétique.	Dispersion rotatoire naturelle.
6708	0,646	0,648
5893	0,851	0,851
5461	1,000	1,000
5086	1,167	1,164
4800	1,318	1,319
4359	1,627	1,627

Les dispersions sont donc identiques et obéissent

(²) En adoptant les valeurs suivantes pour l'indice de réfraction

λ (mμ)	0,589	0,578	0,546	0,436
n (à 15°)	1,4747	1,4755	1,4775	1,4890

sans contredit à la loi de Wiedemann. Cette conclusion a été étendue à l'infrarouge par Ingersoll [19]. Les études de Dahlen [6] sont arrivées à la même conclusion pour le chlorate de sodium et le dithionate de strontium. A ces exemples, il faut encore ajouter celui du menthol fondu signalé par Salceanu [20], etc.

L'explication de ces résultats nous est suggérée par un rapprochement avec les expériences d'Ingersoll [19]. Celui-ci a trouvé que le limonène, qui, on le sait, ne suit pas la loi de Wiedemann dans le spectre visible, la suit dans l'infrarouge. Il en est de même de plusieurs autres liquides actifs.

Recherchons donc si, *loin des bandes d'absorption caractéristiques*, la règle de Wiedemann ne peut pas être suivie de façon approchée. Nous voyons justement, en nous reportant à l'expression de $\frac{\alpha}{\alpha_m}$, que si λ est grand vis-à-vis de λ_0 ce rapport peut être sensiblement constant. Ainsi, la validité exceptionnelle de la loi de Wiedemann ne résulte pas tout à fait d'un « pur hasard », mais vient de ce que l'on expérimente loin des bandes d'absorption, dans un domaine de transparence des substances envisagées.

Cette explication est valable pour le quartz dans le spectre visible et le proche ultraviolet, car ses bandes d'absorption caractéristiques sont rejetées dans les régions de Schumann et de Lyman. Il est probable que si l'on poussait la vérification de Lowry vers les courtes longueurs d'onde, il apparaîtrait des écarts notables à la loi de Wiedemann.

Un cas de validité totale. — Il existe par contre, un cas possible de validité totale que j'ai signalé [8]. C'est celui des *composés paramagnétiques actifs* étudiés *dans leur région d'absorption*. Tout ce que nous avons dit jusqu'ici, concerne en effet les composés diamagnétiques, les seuls qui aient été étudiés jusqu'à ces dernières années. Le cas des composés paramagnétiques est au contraire tout différent *a priori*. Leur dispersion rotatoire magnétique ne suit pas la même loi que celle des composés diamagnétiques. La théorie de Jean Becquerel [21] et Ladenburg [22] conduit à l'expression

$$\alpha_m = \frac{(n^2+2)^2}{9n}\left[\sum \frac{D\lambda^2}{(\lambda^2-\lambda_0^2)^2} + \sum \frac{E}{\lambda^2-\lambda_0^2}\right].$$

En supposant toujours que dans le domaine spectral envisagé il n'intervienne qu'une seule bande d'absorption et en s'en tenant au terme paramagnétique α_{pm}, on voit qu'il faut remplacer l'équation (2) par

$$\alpha_{pm} = \frac{(n^2+2)^2}{9n}\,\frac{E}{\lambda^2-\lambda_0^2}. \tag{4}$$

Il en résulte

$$\frac{\alpha}{\alpha_{pm}} = \frac{3n}{n^2+2}K.$$

Ce rapport doit être sensiblement constant.

Mais ce résultat n'est guère susceptible d'une vérification directe. En effet, sauf aux très basses températures où α_{pm} peut être prépondérant [23] ce terme n'est qu'une faible fraction de la rotation totale, bien difficile à discerner de celle-ci. Pour le sulfate de nickel par exemple, il est tellement faible qu'en dehors de la région d'absorption la rotation globale reste traduisible par une somme de termes diamagnétiques [24].

Il est cependant un cas où, aux températures usuelles, le terme paramagnétique devient prépondérant et *émerge* automatiquement de la rotation diamagnétique. C'est celui où l'étude est faite dans la région d'absorption paramagnétique. Le pouvoir rotatoire magnétique présente alors (*fig.* 5) une

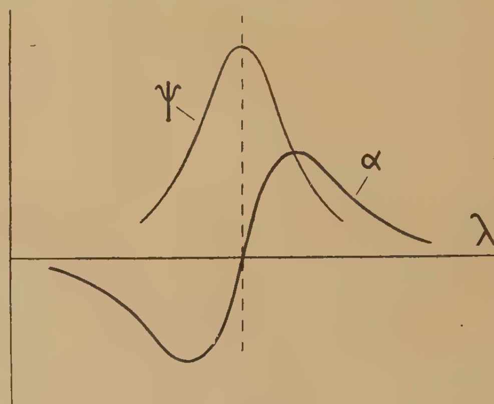


Fig. 5.

anomalie caractéristique accompagnée de dichroïsme circulaire [25] se traduisant par une ellipticité de la vibration émergente. Cette anomalie est de même forme que les anomalies de rotation naturelle. J'en ai proposé une explication [26] à partir des idées de Jean Becquerel et Ladenburg et j'ai indiqué, en particulier, que l'*ellipticité maximum doit être égale à la différence des rotations magnétiques maximum et minimum*, ce qui est l'analogue de la « règle de Bruhat » pour les anomalies de rotation naturelle [27].

Ce résultat est applicable aux composés actifs. Pour ceux-ci, dans la région d'absorption, les différences d'indices de réfraction et d'extinction pour les circulaires droit et gauche sont, d'après la théorie électromagnétique [27],

$$\begin{aligned} n_g - n_d &= \frac{F\lambda(\lambda^2-\lambda_0^2)}{(\lambda^2-\lambda_0^2)^2+\Gamma^2\lambda^2}, \\ \varkappa_g - \varkappa_d &= \frac{F.\Gamma\lambda^2}{(\lambda^2-\lambda_0^2)^2+\Gamma^2\lambda^2}, \end{aligned} \tag{5}$$

alors que les valeurs moyennes sont :

$$n = n_\infty + \frac{\lambda}{2n}\,\frac{\delta\lambda(\lambda^2-\lambda_0^2)}{(\lambda^2-\lambda_0^2)^2+\Gamma^2\lambda^2},$$

$$\varkappa = \frac{\lambda}{2n}\,\frac{\delta\Gamma\lambda^2}{(\lambda^2-\lambda_0^2)^2+\Gamma^2\lambda^2},$$

δ étant une constante proportionnelle au nombre d'électrons par unité de volume. Si la même bande est paramagnétique active, l'introduction d'un champ magnétique devra, d'après les conceptions de Ladenburg, produire une différentiation systématique du nombre des oscillateurs fictifs droits et gauches (³). Les différences d'indices de réfraction et d'extinction dues à l'action du champ seront :

$$\left.\begin{aligned}(n_g - n_d)_{pm} &= \frac{\lambda}{2n}\,\frac{\lambda(\lambda^2-\lambda_0^2)}{(\lambda^2-\lambda_0^2)^2+\Gamma^2\lambda^2}\,\Delta\delta,\\ (\varkappa_g - \varkappa_d)_{pm} &= \frac{\lambda}{2n}\,\frac{\Gamma\lambda^2}{(\lambda^2-\lambda_0^2)^2+\Gamma^2\lambda^2}\,\Delta\delta.\end{aligned}\right\} \quad (6)$$

La rotation paramagnétique

$$\alpha_{pm} = \frac{\pi(n_g - n_d)_{pm}\, l}{\lambda}$$

et l'ellipticité correspondante

$$\psi_{pm} = \frac{\pi(\varkappa_g - \varkappa_d)_{pm}\, l}{\lambda}$$

seront respectivement proportionnelles, dans la région d'absorption où λ varie peu, à la rotation naturelle

$$\alpha = \frac{\pi(n_g - n_d)\, l}{\lambda}$$

et à l'ellipticité correspondante

$$\psi = \frac{\pi(\varkappa_g - \varkappa_d)\, l}{\lambda}.$$

En bref, les rotations naturelle et paramagnétique *complexes*

$$\alpha_{pm} - j\psi_{pm} \quad \text{et} \quad \alpha - j\psi$$

seront proportionnelles et l'identité de forme des anomalies (dichroïsmes compris) sera totale.

Cette prévision semble bien près de recevoir une confirmation expérimentale. On connaît maintenant des cristaux paramagnétiques doués de pouvoir rotatoire naturel, comme le sulfate de nickel α-hexahydraté, étudié perpendiculairement au plan de clivage (0 0 1). Sa structure a été étudiée aux rayons X [28]. Les atomes de nickel sont aux centres de groupements octaédriques de molécules d'eau alternant (sur de mêmes axes) avec des groupements tétraédriques SO_4. Ils font donc partie de l'édifice dissymétrique et la bande d'absorption correspondante (à 3 900 Å) doit agir sur le pouvoir rotatoire naturel (⁴). C'est bien ce qu'indiquent les études de Slack et Rudnick [29] (⁵). Il est probable qu'une étude attentive du pouvoir rotatoire magnétique dans la bande d'absorption 3 900 Å ferait apparaître, comme dans le cas des solutions [30], une anomalie proportionnelle à l'anomalie de rotation naturelle.

Conclusion. — Il ressort de cette étude que, pour la confrontation des pouvoirs rotatoires naturel et magnétique, il faut distinguer nettement entre composés diamagnétiques et composés paramagnétiques.

Pour les composés diamagnétiques actifs, la règle de Wiedemann est inexacte à quelques cas de validité approchée près, qui peuvent être prévus. Ses cas d'inexactitude totale peuvent être expliqués à partir des *décalages* entre les bandes agissant sur le pouvoir rotatoire naturel et sur la réfractivité.

Pour les composés paramagnétiques actifs au contraire, la règle de Wiedemann semble applicables aux anomalies de rotation lorsqu'elles sont simultanée.

De façon générale, pour expliquer les résultats expérimentaux, essentiellement variables d'une substance à l'autre, il faut substituer à l'étude des rotations globales naturelle et magnétique l'étude des *termes partiels de rotation* liés à chaque bande caractéristique. Ces termes dépendent non seulement de la *position* de ces bandes et de leur *intensité*, mais encore de leur *facteur de dissymétrie* g et de leur *anomalie magnétique* γ : telle bande faible infrarouge, dont le facteur de dissymétrie est de l'ordre de 10^{-6}, n'agit pas sur la rotation naturelle. Telle bande faible ultraviolette, dont le facteur de dissymétrie est de l'ordre de 10^{-2}, agit au contraire fortement sur le pouvoir rotatoire naturel, tout en produisant un effet insensible sur le pouvoir rotatoire magnétique. Telle bande forte n'agit pas davantage sur ce pouvoir rotatoire magnétique si son facteur γ est très faible (cas de la plupart des bandes infrarouges), etc.

Ainsi, l'étude comparative des dispersions rotatoires naturelle et magnétique d'un même composé peut se résoudre en une série d'études particulières, ce qui explique à la fois la grande diversité des résultats expérimentaux et leur parfaite cohérence théorique.

(³) Nous adoptons ici la conception initiale de Ladenburg. Les corrections apportées par lui, à la suite du travail de Darwin et Watson, et introduisant le facteur λ_0/λ ne changeraient sensiblement pas le résultat étant donné que, dans la région d'absorption, ce facteur reste très voisin de 1.

(⁴) Au même titre, par exemple, que la bande ultraviolette du camphre est active comme provenant d'un groupement CO directement lié à l'un des carbones asymétriques.

(⁵) Celles-ci viennent d'être confirmées par J. P. Mathieu et G. Vuldy [29bis] qui ont montré que l'anomalie de rotation observée s'accompagne de dichroïsme circulaire. (*Note ajoutée à la correction des épreuves*).

Manuscrit reçu le 20 novembre 1945.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] H. WIEDEMANN, *Annalen der Physik und Chemie*, 1851, **82**, p. 215.
[2] E. DARMOIS, *Annales de Chimie et de Physique*, 1911, **22**, p. 247 et 495.
[3] G. BRUHAT, *Traité de polarimétrie*, Paris, 1930. — T. M. LOWRY, *Optical rotatory power*, London, 1935. — W. SCHUTZ, *Handbuch der Experimental Physik*, Leipzig, 1936, **16**. — E. DARMOIS, *Traité de chimie organique de Grignard*, Paris, 1936, **2**.
[4] A. COTTON et M. SCHÉRER, *C. R. Acad. Sc.*, 1932, **195**, p. 1342. — H. BIZETTE et M. SCHÉRER, *Ibidem*, 1937, **204**, p. 1931.
[4 *bis*] A. COTTON et R. SERVANT, *C. R. Acad. Sc.*, 1942, **214**, p. 513.
[5] A. COTTON, *C. R. Acad. Sc.*, 1895, **120**, p. 989 et 1044; *Annales de Chimie et de Physique*, 1896, **8**, p. 347.
[6] J. DAHLEN, *Zeits. für Wissenschaftliche Photographie*, 1915, **14**, p. 315.
[7] R. DE MALLEMANN, *Journal de Physique*, 1927, **8**, p. 30 S.
[8] R. SERVANT, *C. R. Acad. Sc.*, 1944, **219**, p. 183.
[9] R. SERVANT, *J. de Physique*, 1942, **3**, p. 90.
[10] H. BECQUEREL, *C. R. Acad. Sc.*, 1897, **125**, p. 679.
[11] C. G. DARWIN et W. H. WATSON, *Proc. of the Roy. Soc. of London*, 1927, A **114**, p. 474.
[12] R. SERVANT, *C. R. Acad. Sc.*, 1945, **220**, p. 279.
[13] H. VOLKMANN, *Zeits. für Physik Chemie*, 1930, B **10**, p. 161.
[14] W. KUHN, *Zeits. für Phys Chemie*, 1929, B, **3**, p. 14. — W. KUHN et F. FREUDENBERG, *Hand und Jahrbuch der Chem. Phys.*, Leipzig, 1932, **8**, III.
[15] G. BRUHAT et P. GUÉNARD, *Revue d'optique*, 1936, **15**, p. 375.
[16] C. B. ALLSOPP, *Proc. of the Roy. Soc. of London*, 1934, A, **146**, p. 307.
[17] J. A. DISCH, *Annalen der Physik*, 1903, **12**, p. 1153.
[18] T. M. LOWRY, *Phil. Trans. Roy. Soc. of London*, 1913, A, **212**, p. 261.
[19] L. R. INGERSOLL, *Physical Review*, 1917, **9**, p. 257.
[20] C. SALCEANU, *C. R. Acad. Sc.*, 1931, **192**, p. 1218.
[21] J. BECQUEREL, *C. R. Acad. Sc.*, 1906, **143**, p. 1133.
[22] R. LADENBURG, *Zeits. für Phys.*, 1925, **34**, p. 898; 1927, **46**, p. 168.
[23] J. BECQUEREL et W. J. DE HAAS, *J. de Physique*, 1929, **10**, p. 283.
[24] F. G. SLACK, R. T. LAGEMAN et N. UNDERWOOD, *Phys. Review*, 1938, **54**, p. 358.
[25] A. COTTON, *C. R. Acad. Sc.*, 1932, **195**, p. 915. — M. SCHERER, *Ibid.*, 1932, **195**, p. 950.
[26] R. SERVANT, *C. R. Acad. Sc.*, 1941, **212**, p. 480.
[27] G. BRUHAT, *Annales de Physique*, 1915, **3**, p. 232 et 417.
[28] C. A. BEEVERS et H. LIPSON, *Zeits. für Kristal.*, 1932, **83**, p. 123.
[29] F. G. SLACK et Philip RUDNICK, *Phil. Magazine*, 1939, **28**, p. 241.
[29 *bis*] J. P MATHIEU et G. VULDY, *C. R.*, 1946, **222**, p. 223.
[30] R. W. ROBERTS et S. F. ADAMS, *Phil. Magaz.*, 1939, **28**, p. 601.

ERRATA.

Article de M. V. ROMANOVSKY :

Contribution à l'étude de la « rigidité »
(s. VIII, t. IV, n° 1, 1943).

Page 15, ligne 6, *au lieu de :* $M = \frac{\pi}{2} t d^2 \left[H + \frac{d}{\sin\alpha}\right]$, *lire :* $M = \frac{\pi}{2} t d^2 \left[H + \frac{d}{6 \sin\alpha}\right]$;

» » 14, » : $M = \mu\pi \frac{d'}{32 l} \gamma$, » : $M = \mu\pi \frac{d^4}{32 l} \gamma$.

Article de M. R. DUCHON :

Optique ionique de deux générateurs de neutrons
(s. VIII, t. VI, n° 11, 1945).

Par suite d'une erreur matérielle, les formules p. 291 et 292 ont été altérées.

Page 291, ligne 5 en remontant, *au lieu de :* $C_1 = \left(\frac{dr}{dz}\right)_{A_1} V_A$, *lire :* $C_1 = \left(\frac{dr}{dz}\right)_{A_1} \sqrt{V_A}$.

292, lignes 2 et 3, » : $C_2 = \left(\frac{dr}{dz}\right)_{B_2} V_B$, » : $C_2 = \left(\frac{dr}{dz}\right)_{B_2} \sqrt{V_B}$;

» : $\left(\frac{dr}{dz}\right)_{B_1} = \frac{C_1}{V_B}$, » : $\left(\frac{dr}{dz}\right)_{B_1} = \frac{C_1}{\sqrt{V_B}}$.

PROPAGATION SUR UNE LIGNE ÉLECTRIQUE SANS PERTES DONT LES PARAMÈTRES LINÉIQUES SONT DES FONCTIONS EXPONENTIELLES DU CARRÉ DE L'ESPACE; ANALOGIE AVEC LA RÉSOLUTION DE L'ÉQUATION DE SCHRÖDINGER POUR L'OSCILLATEUR HARMONIQUE

Par MAURICE PARODI.

Sommaire. — L'auteur étudie les modes de vibration d'une ligne indéfinie, ouverte à ses extrémités, et signale l'identité des méthodes mathématiques qui permettent de résoudre ce problème avec celles qui donnent, en Mécanique ondulatoire, la solution de l'équation de Schrödinger relative à l'oscillateur harmonique.

Considérons une ligne infiniment longue, sans pertes, dont la self inductance et la capacité par unité de longueur sont des fonctions $l(x)$ et $c(x)$ de l'espace x.

En supposant harmoniques et de pulsation ω l'intensité et la tension et en représentant par $I(x)$ et $V(x)$ leurs expressions imaginaires, les équations de propagation s'écrivent

$$\left.\begin{aligned} ZI &= -\frac{dV}{dx}, \\ YV &= -\frac{dI}{dx}, \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

où l'on a posé

$$Z = jl\omega, \qquad Y = jc\omega, \qquad j = \sqrt{-1}.$$

De ces équations on tire pour la tension

$$\frac{d^2V}{dx^2} - \frac{1}{Z}\frac{dZ}{dx}\frac{dV}{dx} - ZYV = 0. \qquad (2)$$

Conformément à l'hypothèse indiquée, nous poserons pour l'impédance

$$Z = Z_0 e^{\alpha x^2},$$

$$\alpha > 0, \qquad Z_0 = j\,l(0)\,\omega$$

et nous supposerons que le produit $l(x)\,c(x)$ demeure constant tout le long de la ligne.

En imposant à l'intensité $I(x)$, fonction continue, finie et uniforme, d'être nulle aux extrémités $x = \pm\infty$ (ligne en circuit ouvert), *nous allons montrer que seules peuvent exister des ondes harmoniques dont les pulsations constituent une suite discontinue.*

En posant $l(x)\,c(x) = k$, il vient $ZY = -k\omega^2$ et, compte tenu de l'expression de Z, l'équation (2) s'écrit

$$\frac{d^2V}{dx^2} - 2\alpha x\frac{dV}{dx} + k\omega^2 V = 0. \qquad (3)$$

La fonction $V(x)$ devant être telle que

$$I(x) = -\frac{1}{Z}\frac{dV}{dx} = -\frac{1}{Z_0}e^{-\alpha x^2}\frac{dV}{dx}$$

tende vers zéro quand $|x|$ tend vers l'infini; comme d'autre part elle doit être finie, continue et uniforme, on peut chercher à la développer en série limitée de puissances; on est alors ramené, vue la forme de l'équation (3), à un problème classique que l'on rencontre en Mécanique ondulatoire dans l'étude de l'oscillateur harmonique ([1]).

Posons $q = \sqrt{\alpha}x$, l'équation (3) s'écrit

$$\frac{d^2V}{dq^2} - 2q\frac{dV}{dx} + \frac{k\omega^2}{\alpha}V = 0 \qquad (4)$$

et l'on sait qu'une telle équation n'admet de solutions du type envisagé, qui se trouvent dans le cas présent être des polynomes d'Hermite, que si

$$\frac{k\omega^2}{\alpha} = 2n \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots).$$

Ainsi, seules les ondes dont les pulsations satisfont à la relation

$$\omega_n = \sqrt{\frac{2n\alpha}{k}} \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots)$$

peuvent exister; *il apparaît qu'elles constituent une suite discontinue.*

Les solutions en $I(x)$ et $V(x)$ correspondantes s'écrivent

$$V_n = H_n(\sqrt{\alpha}x),$$

$$I_n = -\frac{2n\sqrt{\alpha}}{Z_0}e^{-\alpha x^2}H_{n-1}(\sqrt{\alpha}x),$$

([1]) L. DE BROGLIE, *Introduction à l'étude de la Mécanique ondulatoire*, 1930, p. 270.

$H_n(y)$ étant le polynome d'Hermite d'ordre n.

Nous avons déterminé facilement les solutions $V(x)$ de (4) satisfaisant aux conditions aux limites imposées, parce que cette équation avait déjà été étudiée en Mécanique ondulatoire dans l'étude de l'oscillateur harmonique; nous allons voir que l'analogie mathématique peut être poussée plus loin.

Considérons en effet l'équation de Schrödinger relative à l'oscillateur harmonique

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + (\lambda - \alpha^2 x^2)\psi = 0, \tag{5}$$

λ et α étant des constantes. On sait que la fonction $\psi(x)$ doit satisfaire à des conditions aux limites qui sont précisément les mêmes que celles que nous avons imposées à l'intensité $I(x)$.

Cherchons une solution de la forme

$$\psi(x) = Z(x)^{-\frac{1}{2}} y(x).$$

L'équation (5) donne

$$\frac{d^2 y}{dx^2} - \frac{1}{Z}\frac{dZ}{dx}\frac{dy}{dx} + \sqrt{Z}\frac{d^2}{dx^2}\left(\frac{1}{\sqrt{Z}}\right)y + (\lambda - \alpha^2 x^2)y = 0. \tag{6}$$

Écrivons que $\frac{1}{\sqrt{Z}}$ est solution de l'équation

$$\frac{d^2}{dx^2}\left(\frac{1}{\sqrt{Z}}\right) + (\mu - \alpha^2 x^2)\frac{1}{\sqrt{Z}} = 0 \qquad (\mu = \text{const.}) \tag{7}$$

et imposons à cette fonction finie, continue et uniforme de la variable x, la condition d'être nulle à l'infini pour que ψ puisse l'être. L'équation (7) étant une équation de Schrödinger, pour qu'elle admette une solution qui jouisse de cette dernière propriété il est nécessaire que μ prenne une des valeurs propres

$$\mu_m = \alpha(2m + 1) \qquad (m = 0, 1, 2, \ldots)$$

et l'on a alors

$$\frac{1}{\sqrt{Z}} = \frac{1}{\sqrt{Z_m}} e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} H_m(\sqrt{\alpha}\, x),$$

Z_m étant une constante.

Considérons la première valeur propre $\mu_0 = \alpha$, il vient

$$\frac{1}{\sqrt{Z}} = \frac{1}{\sqrt{Z_0}} e^{-\frac{\alpha x^2}{2}},$$

d'où

$$Z = Z_0\, e^{\alpha x^2}.$$

C'est précisément l'expression adoptée pour l'impédance de la ligne.

Compte tenu de (7) et avec la forme précédente de Z, l'équation (6) s'écrit

$$\frac{d^2 y}{dx^2} - 2\alpha x \frac{dy}{dx} + (\lambda - \alpha)y = 0.$$

Elle est identique à l'équation (3) relative à la tension $V(x)$, à condition de poser $\lambda - \alpha = k\omega^2$. La fonction $y(x)$ doit, d'autre part, être telle que $\psi(x)$ soit nulle aux extrémités de l'intervalle $(-\infty, +\infty)$, ce qui conduit à donner à $y(x)$ la même forme qu'aux fonctions $V(x)$ solutions de (3); ceci impose à λ un certain nombre de valeurs propres

$$\lambda_n = \alpha(2n + 1) \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots)$$

et les solutions correspondantes s'écrivent

$$y_n = H_n(\sqrt{\alpha}\, x).$$

Finalement, on a la solution classique

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{Z_0}} e^{-\alpha x^2} H_n(\sqrt{\alpha}\, x) \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots),$$

les fonctions ψ constituant une suite discontinue.

Ces considérations montrent que la résolution de l'équation de Schrödinger pour l'oscillateur harmonique revient à étudier la propagation d'ondes harmoniques sur la ligne électrique de caractéristiques précédemment définies.

Manuscrit reçu le 10 novembre 1945.

ÉTUDE DE LA MODULATION DES LAMPES A VAPEUR DE MERCURE HP 300 ET SP 500 EN FONCTION DE LA FRÉQUENCE DU COURANT ALTERNATIF D'ALIMENTATION

Par Jean BAURAND et François VALENTIN.
Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure.

Sommaire. — On étudie la modulation de la lumière des lampes à vapeur de mercure à haute pression HP 300 et SP 500, par deux procédés. L'étude en fonction de la fréquence a été poussée jusqu'à 2 000 Hz. On a étudié l'influence de la longueur d'onde de la lumière. Enfin on a vérifié que la brillance de la lampe est indépendante de la fréquence de la tension d'alimentation.

Une lampe à vapeur de mercure alimentée par un courant alternatif émet une lumière modulée à fréquence double. Le problème était de déterminer, d'une part, le taux de modulation et, d'autre part, la forme de la courbe de brillance en fonction du temps.

Dispositif expérimental. — Pour étudier la brillance d'une lampe en fonction de la phase du courant d'alimentation, nous avons utilisé un procédé stroboscopique. Un moteur synchrone porte sur son axe un disque percé d'une fente occupant 1/57 de tour et le stator de ce moteur, monté entre deux

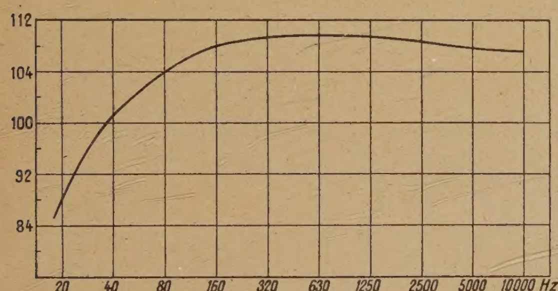


Fig. 1. — Courbe de réponse de l'amplificateur en fonction de la fréquence pour une tension de sortie constante (gain en décibels).

paliers, peut être déplacé d'un angle repéré par des graduations tracées sur le tambour d'entraînement. Le flux lumineux, ainsi haché par le disque, et qui correspond toujours à la même phase du courant alimentant la lampe est reçu sur une cellule photo-électrique suivie d'un amplificateur à résistances à trois étages (6 J 7 + 6 J 7 + 6 C 5). L'étude de cet amplificateur a montré qu'il était linéaire en tensions et qu'il avait une courbe de réponse en fonction de la fréquence suffisamment plate pour pouvoir être utilisé avec succès à toutes les vitesses du moteur synchrone (*fig.* 1). L'amplificateur était alimenté sur batteries, tant pour la haute tension (tension plaque de 240 V et tension-cellule de 80 V) que pour le chauffage des filaments, l'expérience ayant montré que le chauffage en courant alternatif introduisait un ronflement de 50 Hz.

D'autre part nous nous sommes aperçus à l'usage que le bruit de fond d'un tel amplificateur (108 db à 1 000 Hz) était gênant dès que le flux lumineux arrivant sur la cellule était un peu faible (cas des fortes modulations de la SP 500 aux fréquences basses). Comme nous disposions d'un flux lumineux important, nous avons délibérément supprimé un étage penthode pour ne garder qu'un ampli : 6 J 7 + 6 C 5 dont le bruit de fond était suffisamment réduit pour ne donner lieu à aucune déviation à vide. Cette suppression d'un étage a eu en outre l'avantage de réduire l'effet microphonique dû à la première lampe et de nous permettre de fixer le moteur synchrone à proximité immédiate de l'amplificateur sans prendre des précautions spéciales contre les trépidations. La tension alternative recueillie dans la plaque du dernier étage est détectée par une diode et le courant recueilli envoyé dans un micro-ampèremètre dont la déviation doit être proportionnelle au flux tombant sur la cellule.

L'expérience a montré que si un montage détecteur ordinaire ou en doubleur de tension, donne de bons résultats avec une excitation sinusoïdale de la cellule, il n'en était plus de même avec une excitation par des signaux rectangulaires brefs et largement espacés, le condensateur de détection ne pouvant se charger à la crête de la tension pendant le temps trop court du signal, faute d'une intensité suffisante libérable par le dernier étage (la charge de plaque de la 6 C 5 étant de 50 000 ω). Nous avons remédié à cet état de choses en remplaçant la résistance de charge du dernier tube par un transformateur abaisseur (nous avons utilisé un transformateur de sonnerie (110-18 V) suivi d'une détection normale (*fig.* 2). Le montage ainsi réalisé a été essayé et sa linéarité étant satisfai_

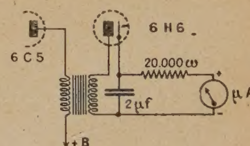


Fig. 2.

sante, n'a plus été modifié. Toutefois, il se manifeste également dans ces conditions une saturation du détecteur due à la même cause que précédemment.

Si des étages d'amplification à résistance ne changent pas, du moins en principe, la forme d'une impulsion, il n'en est pas de même d'un étage d'amplification à transformateurs, l'impulsion initiale en forme de top étant transformée en une double impulsion (*fig.* 3) dont il n'est pas indifférent de

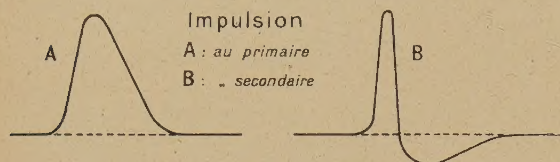


Fig. 3.

détecter la première ou la deuxième demi-alternance; l'impulsion initiale étant du type à front raide, le transformateur la transforme en une impulsion brusque suivie d'une impulsion moins brève et c'est cette seconde impulsion qu'il convient de détecter pour que la saturation ne se manifeste pas déjà pour des courants détectés trop faibles. D'ailleurs, chaque fois que la vitesse du moteur synchrone ou la largeur de la fente était modifiée, nous déterminions la déviation limite au-dessus de laquelle se manifestait la saturation et nous éloignions suffisamment la lampe de la cellule pour que toutes les mesures correspondent à des déviations inférieures.

Les mesures ont été faites à 50 Hz en utilisant directement le courant alternatif du secteur pour l'alimentation de la lampe et du moteur synchrone; dans ce cas une rotation du stator de 360° correspond à 360° d'angle de phase électrique (moteur synchrone à deux pôles).

Les mesures ont été faites à 660, 1 320 et 2 000 Hz en utilisant le dispositif suivant : un moteur à courant continu pouvant tourner à une vitesse quelconque entre 2 000 et 6 000 tours/mn entraîne sur le même arbre un alternateur triphasé à 1 paire de pôles (donnant du 50 Hz à 3 000 tours) et un alternateur monophasé à 20 paires de pôles (donnant du 1 000 Hz à 3 000 tours) (*fig.* 4). L'alternateur triphasé alimente le moteur synchrone du dispositif stroboscopique et l'alternateur monophasé alimente la lampe à vapeur de mercure par l'intermédiaire d'un dispositif spécial qui sera décrit plus loin. Dans ce cas une rotation de 18° du stator du moteur synchrone correspond à 360° d'angle de phase électrique (rapport des fréquences 1/20). Pour ces mesures, la fente du disque a dû être réduite à 1/150 tour pour conserver une certaine finesse d'analyse.

Les mesures ont été faites chaque fois pour une variation d'angle de phase électrique de 360°, bien que le phénomène, en principe, ait une période deux fois moindre, ceci pour tenir compte des harmoniques impairs pouvant exister dans la tension d'alimentation, harmoniques qui se révélèrent importants, notamment à 660 Hz.

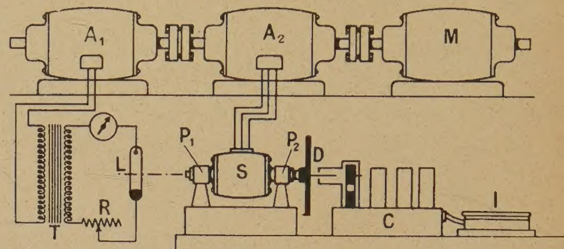


Fig. 4. — M, moteur à courant continu à vitesse réglable entre 2 000 et 6 000 t/min; A_1, alternateur monophasé à 20 paires de pôles alimentant le transformateur T dont le secondaire alimente la lampe à vapeur de mercure L par l'intermédiaire du rhéostat R; A_2, alternateur triphasé à 1 paire de pôles alimentant le moteur synchrone S (dont la culasse est mobile autour des paliers p_1 et p_2) qui entraîne le disque tournant D; C, amplificateur à cellule photoélectrique suivi du microampèremètre I.

Le taux de modulation a été obtenu en supposant que la variation de la brillance en fonction de la phase puisse s'exprimer par une expression de la forme

$$B = B_0(1 + m\cos\varphi).$$

Dans l'intervalle (0, 360°) de la variation de φ, la brillance passe par deux minima m_1 et m_2 et deux

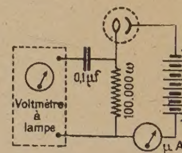


Fig. 5. — La cellule utilisée est une cellule à vide.

maxima M_1 et M_2, minima et maxima qui doivent être égaux en l'absence d'harmoniques impairs; le taux de modulation est donné très approximativement par

$$m = \frac{M_1 + M_2 - (m_1 + m_2)}{M_1 + M_2 + m_1 + m_2}.$$

Si l'on ne veut obtenir que le taux de modulation, on utilisera le dispositif suivant : on mesure aux bornes de la résistance de charge de la cellule, éclairée directement par la source à étudier, la tension alternative de crête et la tension moyenne totale (*fig.* 5).

La tension alternative est isolée par un condensateur et mesurée par un voltmètre à lampe donnant

la tension de crête. La tension moyenne est le produit du courant moyen mesuré par un microampèremètre placé dans le circuit de la cellule par la résistance de charge.

Le quotient de la tension alternative de crête par la tension moyenne donne le taux de modulation. Des mesures effectuées par les deux méthodes : mesure directe et déduction par le tracé de la courbe en fonction de la phase ont donné les mêmes résultats à 1/100 près.

Mesures sur 50 Hz. — Nous avons commencé par établir la courbe donnant la brillance en fonction

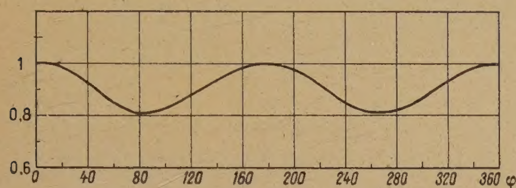


Fig. 6. — Brillance d'une lampe à filament de tungstène 40 W, 110 V, 50 Hz.

de l'angle de phase électrique d'une lampe à filament de tungstène alimentée sous sa tension normale de 110 V (*fig.* 6).

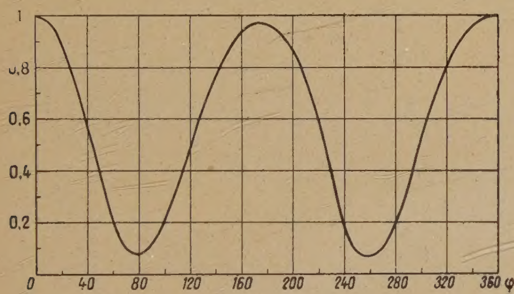


Fig. 7. — Modulation de la brillance de la HP 300 à 50 Hz.

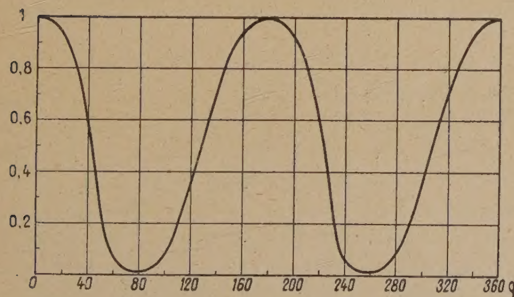


Fig. 8. — Modulation de la brillance de la SP 500 à 50 Hz.

Nous avons répété les mêmes mesures pour une lampe à vapeur de mercure HP 300 et la lampe SP 500 alimentées par leur propre transformateur à shunt magnétique (*fig.* 7 et 8).

Mesures sur 660, 1320, 2000 Hz. — La lampe à filament de tungstène n'a pas paru suffisamment modulée (0,5 à 0,75 pour 100) pour que son étude à ces fréquences ait eu quelque intérêt. L'alimentation des lampes à vapeur de mercure par leur transformateur propre est impossible à une fréquence autre que 50 Hz; à une fréquence inférieure, l'effet régulateur dû au shunt magnétique est insuffisant et il passe un courant trop intense en court-circuit (période d'allumage), à une fréquence supérieure, l'effet régulateur est trop prononcé et la tension aux bornes du secondaire devient insuffisante pour allumer la lampe. Nous avons alimenté ces lampes par un transformateur ordinaire en stabilisant la décharge par une résistance série.

Le tracé de la caractéristique tension-intensité secondaire du transformateur spécial d'alimentation de la lampe HP 300 à 50 Hz nous a montré qu'il se comportait comme un générateur de courant alternatif ayant une force électromotrice de 340 V et une résistance interne de 290 ω. Pour des raisons de commodité nous avons porté la tension à 550 V avec une résistance série de 550 ω.

Pour la lampe SP 500, Philips donne les caractéristiques suivantes pour l'alimentation sous une tension continue : 550 V avec une résistance série de 100 ω, cette tension ne fournissant pas l'amorçage spontané qui nécessite une tension de 700 V. En transposant ce résultat à une alimentation alternative, nous avons pensé, et l'expérience a vérifié, que la lampe alimentée sous 550 V efficaces, avec une résistance série de 100 ω, les conditions de fonctionnement normal seraient réalisées avec en plus l'amorçage spontané par la crête de la tension.

Les deux lampes ont été alimentée par le secondaire d'un transformateur 110-550 V en série avec une résistance de 550 ω, pour le HP 300, de 100 ω, pour la SP 500, le primaire étant alimenté directement par l'alternateur (*fig.* 4). Ce transformateur prévu pour 50 Hz a fonctionné correctement jusqu'à 2000 Hz et avec un rendement à peine inférieur (pour obtenir 550 V aux bornes du secondaire à 2000 Hz, il fallait seulement 125 V au lieu de 110 V aux bornes du primaire).

Résultats. — La modulation de la lampe à filament de tungstène alimentée sous sa tension normale de 110 V (lampe de 40 W) à 50 Hz est de 10 pour 100, résultat en accord avec le *Bulletin technique Philips* (t. 6, n° 10, p. 309) (*fig.* 6). En ce qui concerne les lampes à vapeur de mercure, leur modulation, presque complète à 50 Hz, baisse rapidement et il semble qu'à partir d'une certaine fréquence le taux de modulation soit inversement proportionnel à la fréquence (*fig.* 9, 10 et 11).

	50 Hz.	660 Hz.	1320 Hz.	2000 Hz.
Lampe HP 300 (%)...	87	46	32	24,5
Lampe SP 500 (%)...	96	81	58	44

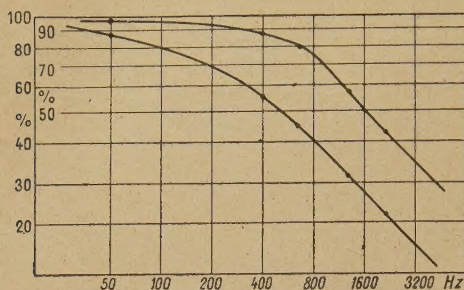


Fig. 9. — Taux de modulation de la brillance de la HP 300 et de la SP 500 en fonction de la fréquence (échelles logarithmiques).

On voit qu'à partir de 1 500-2 000 Hz, le taux de modulation baisse rapidement et il serait intéressant de chercher ce qu'il devient à des fréquences plus élevées. Il nous a été malheureusement impossible

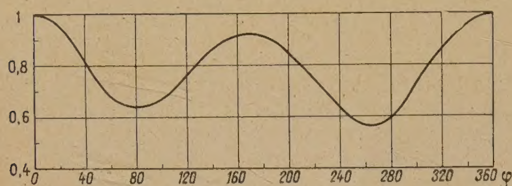


Fig. 10. — Modulation de la brillance de la HP 300 à 2 000 Hz.

de poursuivre cette étude dans ce sens, faute d'avoir à notre disposition un alternateur ou un oscillateur susceptible de nous fournir suffisamment de puissance à des fréquences plus grandes, l'alimentation de la SP 500 demandant, dans les conditions dans lesquelles elle est effectuée ici, une puissance de l'ordre du kilowatt et celle de la HP 300, une puissance à peine inférieure.

Remarques. — Nous avons cherché à voir si le taux de modulation était, ou non, dépendant de la longueur d'onde de la lumière émise par la lampe. Pour cela nous avons successivement interposé entre la lampe et la cellule des écrans colorés (rouge, jaune, vert, bleu, violet), de la cellophane laissant passer l'infrarouge et un verre de Wood laissant passer l'ultraviolet. Toutes les mesures ont donné rigoureusement le même taux de modulation pour une même fréquence du courant alternatif d'alimentation. Ceci doit tenir au fait que la fréquence maximum de 2 000 Hz est petite devant celle qui correspondrait au temps de désionisation du mercure, temps qui est de l'ordre de la microseconde.

D'autre part, nous avons mesuré le flux lumineux moyen émis par la lampe à vapeur de mercure en fonction de la fréquence du courant d'alimentation. Le dispositif expérimental consistait en une cellule placée à une distance fixe de la lampe et dans le

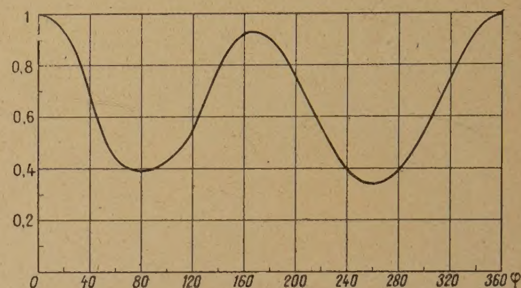


Fig. 11. — Modulation de la brillance de la HP 500 à 2 000 Hz.

circuit de laquelle était intercalé un microampèremètre; la déviation de celui-ci est alors proportionnelle au flux moyen atteignant la cellule. Nous avons constaté que ce flux moyen était indépendant de la fréquence, car il était toujours possible de le ramener à la même valeur en agissant sur le rhéostat R (*fig.* 4), l'intensité efficace mesurée par l'ampèremètre thermique dans le circuit de la lampe restant toujours au voisinage de ce qu'elle était pour l'alimentation à 50 Hz avec le transformateur à shunt magnétique. Il était d'ailleurs difficile de prétendre à une grande précision dans cette mesure, étant donné que le fonctionnement de la lampe SP 500 n'était pas rigoureusement stable dans le temps; il se manifestait, en effet, de lentes variations d'intensité entre 1,30 et 1,35 A accompagnées de variations d'éclat du même ordre.

Conclusion. — Bien que cette étude n'ait pu être poursuivie à des fréquences plus élevées, il semble néanmoins bien établi que le taux de modulation devient, à partir d'une certaine fréquence, inversement proportionnel à la fréquence, en même temps que la modulation devient plus sinusoïdale (par étouffement des harmoniques). L'émission de lumière des lampes HP 300 et SP 500 présente donc tous les caractères d'un phénomène régi par l'inertie thermique.

Manuscrit reçu le 9 décembre 1945.